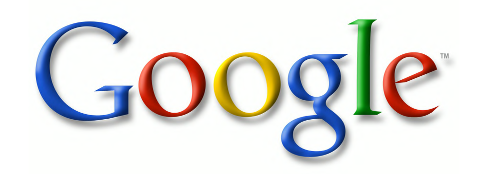


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

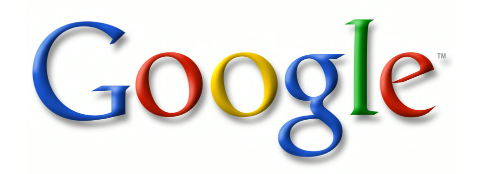
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY





THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE

Dr. HERMANN O. L. FISCHER
University of Toronto
BANTING INSTITUTE
TORONTO 5, CANADA

DER

URSPRUNG UND DIE ENTWICKELUNG

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

DER URSPRUNG UND DIE ENTWICKELUNG DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON

C. SCHORLEMMER,

Professor der organischen Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889.

Alle Rechte vorbehalten.

BIOCHEM.

Add'l

GIFT

QD248
S4
BIOCHEM.
LIBRARY

DEM

GROSSEN GESCHICHTSCHREIBER DER CHEMIE

HERMANN KOPP

GEWIDMET

VON

SEINEM DANKBAREN SCHÜLER.

124

VORREDE.

Dieses kleine Werk entsprang aus einer Reihe von Vorlesungen und erschien zuerst vor zehn Jahren in englischer Sprache *). Es hat sich viele Freunde erworben und wurde vor fünf Jahren von meinem Freund Claparède ins Französische übertragen **). Wiederholt bin ich aufgefordert worden, eine deutsche Ausgabe zu veranstalten oder das Recht zu einer Uebersetzung zu geben. Ich habe es abgelehnt, weil es mir durchaus nöthig erschien, es zum Theil umzuarbeiten und bis auf die neueste Zeit zu ergänzen, wozu ich erst im letzten Jahre die Musse gefunden habe.

*) The Rise and Development of Organic Chemistry. Manchester and London, 1879.

**) Origine et Dévéloppment de la Chimie Organique. Paris, 1885.

Manchester, im März 1889.

C. Schorlemmer.

I.

Chemische Kenntnisse der Alten. — Ursprung des Wortes Chemie. — Alchemie. — Jatrochemie. — Erste Versuche einer Classification. — Unterscheidung unorganischer und organischer Körper. Lemery. — Zeitalter der phlogistischen Chemie. Becher; Stahl; Scheele. — Anfang der quantitativen Chemie. Lavoisier; Berzelius; Gmelin. — Die Aetherintheorie.

Die organische Chemie hat sich als Wissenschaft fast ausschliesslich in diesem Jahrhundert entwickelt, obwohl Thatsachen von allgemeiner Bedeutung zuerst bei organischen Körpern beobachtet wurden.

So war die einzige, den Alten bekannte Säure der Essig, weshalb sie ihn und den Begriff „sauer" mit nahe verwandten Worten bezeichneten (*ὄξος*, *acetus*, Essig; *ὀξύς*, *acidus*, sauer); durch seine Einwirkung auf Alkalien wurden zuerst Salze künstlich erhalten. Das erste Reagenz, welches wir erwähnt finden, ist ein Aufguss von Galläpfeln, mit dem man Papier tränkte, um, wie Plinius angiebt, zu erkennen, ob Grünspan mit grünem Vitriol (*atramentum sutorium*) verfälscht sei, da in diesem Falle die Substanz das Papier schwärze, wenn man sie darauf bringe.

„*Deprehenditur et papyro, galla prius macerato; nigrescit enim statim aerugine illita.*" Der Saft der Galläpfel und Granatäpfel diente auch dazu, eine gewisse Art von Alaun (*alumen*) zu erkennen, der zum Schwarzfärben von Wolle diente und daher entweder natürlicher Eisenvitriol oder ein dieses Salz enthaltendes Mineral war.

Die ersten rohen Destillationsversuche wurden mit einem organischen Körper, dem Terpentin, angestellt. Die Darstellung der Seife war den Galliern und Deutschen bekannt und von ihnen in Rom eingeführt. Die genaue Untersuchung des dabei stattfindenden Vorgangs hat später ein helles Licht auf einen wichtigen Theil der organischen Chemie geworfen.

Die Gewinnung von Wein durch die Gährung des Traubensafts war in vorhistorischer Zeit bekannt; die Aegypter, Gallier und Deutschen verstanden die Bierbrauerei, und im Norden bereitete man Meth aus Honig.

In Indien, Aegypten und Phönizien hatte sich die Kunst des Färbens mittelst organischer Stoffe hoch entwickelt; die Alten kannten ausserdem noch eine Menge organischer Körper, wie Oele, Fette, Zucker, Gummi, Stärkmehl, Harze u. s. w., neben vielen unorganischen Substanzen. Aber als Wissenschaft blieb ihnen die Chemie unbekannt, da die Thatsachen nicht zu einer Generalisation hinreichten. Man hat behauptet, dass die ihrer Philosophen, welche sich bestrebten, die Wissenschaft zu fördern, dem trügerischen Pfad der Speculation folgten, anstatt dem sicheren Weg der Beobachtung und des Versuches. Auch ich war eine Zeit lang dieser Ansicht, gab sie aber auf, als ich fand, dass unter den Alten sich höchst scharfe Beobachter finden. Man sehe nur bei Strabo, was Posidonius über Ebbe und Fluth sagt, und Herakleitos' Ansichten über den unzertrennlichen Zusammenhang zwischen Materie und Bewegungen sind klarer, als die manchen modernen Physikers.

Eine neue Wissenschaft erscheint nicht plötzlich; sie springt nicht vollständig gewappnet hervor, wie Minerva aus dem Haupte Jupiters, oder taucht in vollendeter Schönheit auf, wie Venus, die Wellenschaumgeborene.

Chemie als Wissenschaft der Atome ist ein Abkömmling der Physik oder der Wissenschaft der Moleküle, und diese gründet sich wieder auf die Mechanik oder Wissenschaft der Massen. Es mussten daher diese sich bis zu einem gewissen Grade entwickeln, ehe Chemie in ihrer rohesten Gestalt ihre Erscheinung machen konnte.

Die Chemie als Wissenschaft (*scientia chimiae*) wird zuerst von Julius Maternus Firmicus erwähnt, welcher in der ersten Hälfte des vierten Jahrhunderts ein Werk über Astrologie schrieb, welches nur in einem sehr lückenhaften Zustand erhalten ist und gewöhnlich *Mathesis* betitelt wird [1]). Was unter dieser Wissenschaft zu verstehen ist, theilt er nicht mit; aber ein anderer Schriftsteller, welcher wahrscheinlich zu derselben Zeit, wenn nicht früher, lebte, ertheilt uns Auskunft. Zosimus von Panopolis giebt an, wie Georgios Synkellos, der im neunten Jahrhundert schrieb, berichtet, χημεία oder χυμεία, wie es in einigen Manuscripten steht, sei die Kunst, Gold und Silber darzustellen, und in derselben Bedeutung wird dieses Wort bei anderen griechischen Schriftstellern gebraucht [2]).

Dieselben standen alle in enger Verbindung mit der Universität Alexandria, woraus man geschlossen hat, dass die künstliche Darstellung der edlen Metalle zuerst in Aegypten versucht wurde. Dieses Land wurde 640 von den Arabern erobert, welche so mit chemischer Wissenschaft bekannt wurden und deren Namen ihren Artikel vorsetzten, welche nun als Alchymie, Alchimie oder Alchemie bekannt wurde.

Ueber die Herkunft und Bedeutung dieser Ausdrücke ist vielfach verhandelt worden. Wie Plutarch berichtet, ist χημία der alte Name Aegyptens, welches so seines schwarzen Bodens wegen benannt wurde, und hieraus hat man geschlossen, dass Chemie die Wissenschaft Aegyptens bedeute, wofür sich noch neuerdings gewichtige Stimmen aussprachen [3]). Mit demselben Worte bezeichnete man aber auch das Schwarze des Auges, das Symbol des Dunkeln oder Geheimnissvollen, und nahm deshalb an, dass Chemie die geheime Wissenschaft oder schwarze Kunst bedeute. Letztere Bezeichnung wurde jedoch nie der Alchemie gegeben, sondern ausschliesslich für Magie oder Nekromantie gebraucht.

---

1) Kopp, Beitr. Gesch. Chem. 1, 43. — 2) Ibid. 9 u. 54. — 3) Pott, Zeitschr. deutsch. morgenl. Ges. 30, 6; Berthelot, Les origines de l'alchimie, 27.

Eine andere Ableitung ist von *χυμός*, Saft oder Flüssigkeit, gegen welche eingewendet wurde, dass man ursprünglich *χημεία* und nicht *χυμεία* geschrieben habe, was, obgleich H. Kopp sich zu dieser Ansicht neigt, nicht sicher festgestellt ist. Humboldt glaubt, dass letztere Form durch einen Fehler des Abschreibens oder in Folge falscher Aussprache in die Manuscripte gekommen sei und fährt fort: „die Alchimie hat mit den Metallen und ihren Oxyden begonnen, und nicht mit den Pflanzensäften“. Dieser Einwurf kann aber nicht aufrecht erhalten werden, da gerade in den älteren alchemistischen Schriften Pflanzensäfte, oder mit diesem Namen bezeichnete Präparate als besonders wirksame Metallverwandlungsmittel erwähnt werden [1]).

Gildemeister hält die Ableitung von *χυμός* aufrecht; bei den Erörterungen über die Etymologie des Wortes Alchymie wurde bisher nicht die Frage in Erwägung gezogen, was es denn eigentlich im Arabischen heisse [2]).

„*Kîmiyâ* ist bei den Arabern ursprünglich nicht ein Abstractum, sondern der Name der Substanz oder des Mittels, durch welches die Metallverwandlung bewirkt wird, also des Steins der Weisen oder vielmehr des aus diesem gewonnenen Präparates; es ist synonym mit *iksîr*, das ebenfalls das verwandelnde Mittel bedeutet. Dagegen heisst die Alchymie als Disciplin die Verfertigung der *kîmiyâ*, gerade so, wie sie Verfertigung des *iksîr* heisst, oder kürzer, Wissenschaft der *kîmiyâ*, oder der Substanz, durch welche Gold und Silber künstlich zum vollkommenen Sein gebracht werden.“ Keine andere Bedeutung giebt der *Qâmûs*, das arabische Lexikon, an, „das *aliksîr* durch *alkîmiyâ* erklärt und *alkîmiyâ* durch *aliksîr* und jedes Mittel, das auf ein Metall angewandt wird, um es in die Sphäre der Sonne und des Mondes überzuführen“, d. h. es in Gold oder Silber zu verwandeln.

Wenn gesagt wird: „Drei können durch drei nicht erlangt werden, Jugend durch Schminke, Gesundheit durch Arznei-

---

[1]) Kopp, loc. cit. 76. — [2]) Zeitschr. deutsch. morgenländ. Ges. 30, 294.

mittel, Vermögen durch *kîmiyâ*, so zeigt der Parallelismus mit Concretis, dass auch hier das Wort concret gedacht ist. Noch heute ist es nicht anders. Mit Kotschy sprach der Pascha von Nicosia viel über Blumen, zumal über *kimia*, eine Pflanze, welche die Eigenschaft besitzen soll, Metalle in Gold zu verwandeln [1]).“

Mit leicht sich ergebender Abkürzung aus Wissenschaft der *alkîmiyâ* wurde dann letzteres Wort allein für die Disciplin gebraucht. Den Uebergang zeigen Ausdrücke, wie Bücher der *kîmiyâ*, neben Büchern der Sterne und ähnliche. Das Wort *aliksîr* aber wurde als Name für das Verwandlungsmittel oder den Stein der Weisen beibehalten; dasselbe ist identisch mit *ξέριον*, womit die Alexandriner den Stein bezeichneten. Dasselbe Wort aber benutzten auch die Aerzte als Bezeichnung eines Heilmittels, welches zum Trocknen von Wunden diente (*ξηρός*, trocken [2]).

Wenn aber *iksîr* und *kîmiyâ* ursprünglich etwas Gleiches, oder wenigstens zum gleichen Zwecke Dienendes bezeichneten, und ersteres seinen unterscheidenden Namen von einer Formeigenschaft hat, so liegt es am nächsten, auch für letzteres einen ähnlichen Grund der Benennung vorauszusetzen, und da zum Trocknen das natürliche Correlat das Feuchte oder Flüssige ist, so wird man auf *χυμός* als Grundwort geführt; davon leitet sich *χυμεία* als Stoffwort ab, wie *λιθεία*, Steinmaterial, von *λίθος*, oder als die Beschäftigung mit *χυμός*, wie *κεραμεία* von *κέραμος*.

Ibn Khaldûn, einer der bedeutendsten arabischen Geschichtsschreiber, der im 14. Jahrhundert lebte, giebt an, dass man aus dem Stein, nachdem man ihn chemisch behandelt habe, ein Pulver oder eine Flüssigkeit erhalte, welche *iksîr* hiesse und auf geschmolzenes Silber geworfen, dieses in Gold, und Kupfer in Silber verwandele. Gegen die Etymologie ist das

---

1) Petermann’s geog. Mitth. 8, 294. — 2) Zosimus nennt den Körper, mit welchem man Kupfer gelb färbt: *τὸ διὰ τε͂ς θουθίας ξήριον*, ein aus Tutia angefertigtes Pulver. Tutia oder Zinkoxid wird heute noch als trocknendes Heilmittel bei Wunden benutzt.

Wort also für ein flüssiges Präparat gebraucht, vielleicht wegen der erwähnten Begriffsänderung der *kîmiyâ*, und so erklärt sich, wie Elixir später im Abendland ausschliesslich für Flüssigkeiten gilt [1]).

So lange unsere Wissenschaft nur als Alchemie auftrat, wurden natürlich Mineralkörper mehr der Untersuchung unterworfen als organische Substanzen. Die Verbesserungen in der Destillation führten jedoch zur Entdeckung verschiedener ätherischer Oele und des Weingeistes oder Alkohols, welcher als eine der Substanzen galt, mittelst der man den Stein der Weisen bereiten könne. Zugleich hielt man ihn für ein äusserst wirksames Heilmittel, weshalb man ihn *aqua vitae* nannte, und Raymundus Lullus, der verschiedene Methoden angab, um ihn so stark als möglich zu erhalten, sagte, er mache alte Leute wieder jung und sei „*consolatio ultima corporis humani*“.

Er untersuchte auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist und beschreibt sie in seiner „*Epistola accurtationis lapidis*“, welche er an Robert Bruce, König von Schottland, richtete. Er kannte auch die heftige Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist, weshalb man annahm, er hätte den gewöhnlichen Aether und den versüssten Salpetergeist oder Salpeteräther gekannt, was jedoch sehr zweifelhaft erscheint [2]).

Auch die trockne Destillation organischer Körper, wie die des Weinsteins, wurde damals zuerst versucht.

Bis zum 16. Jahrhundert war das fast ausschliessliche Ziel chemischer Forschung, den Stein der Weisen zu finden. Aber von nun an bildete sich unsere Wissenschaft in zwei Richtungen aus, welche von zwei grossen Männern vorgezeichnet wurden; Agricola, dem Vater der Metallurgie, und Paracelsus, dem Gründer der Jatrochemie oder medicinischen Chemie. Beide trugen wesentlich zur Förderung der unorganischen Chemie bei; die Jatrochemie, von der man erwarten

---

[1]) Zeitschr. deutsch. morgenl. Ges. 30, 534. — [2]) Kopp, Gesch. Chem. 4, 299.

sollte, dass sie die organische Chemie weiter ausbilden würde, gerade deshalb, weil sie in Opposition zur Schule von Galenus und Avicenna fast ausschliesslich metallische Präparate als Heilmittel benutzte. Nur wenige ihrer Anhänger versuchten aus organischen Körpern die wirksamen Bestandtheile auszuziehen. So wurden Benzoësäure, Bernsteinsäure, Holzessig und Milchzucker entdeckt.

Ein neuer Abschnitt in der Geschichte der Chemie beginnt mit Robert Boyle, welcher sich zuerst bestimmt dahin aussprach, die Chemie müsse ihrer selbst willen als ein Zweig der allgemeinen Naturwissenschaft studirt werden, und nicht um alchemistischen oder medicinischen Zwecken zu dienen; sie dürfe nicht länger die Magd der Künste und Gewerbe sein, sondern müsse als Wissenschaft unabhängig dastehen; nur so könne sie sich kräftig weiter entwickeln.

Boyle ist auch der erste Chemiker, welcher den Unterschied zwischen einfachen Körpern und Verbindungen klar aussprach. In seinem „skeptischen Chemiker“ stellt er die Ansicht auf, dass es nicht möglich sei, die Anzahl der letzten Bestandtheile der Körper mit solcher Bestimmtheit anzugeben, als bisher geschehen. Er zeigte unter Anderm, dass die trockne Destillation nicht, wie man angenommen, die Körper in ihre Elemente zerlege, und unterstützte diese Behauptung durch die von ihm gemachte Beobachtung, dass der Holzessig, welcher als das geistige Princip des Holzes betrachtet wurde, neben einem sauren Körper einen indifferenten enthält, welchen man durch Destillation über gebrannte Korallen von letzterem trennen kann. Den so entdeckten Holzgeist nannte er, im Gegensatz zum Holzessig, *adiaphorous spirit* (ἀδιάφορος, indifferent).

Nachdem der Unterschied zwischen Element und Verbindung klar erkannt war, wurde es möglich, die Zusammensetzung von Körpern durch Synthese und Analyse zu ermitteln, allerdings vorläufig nur bei unorganischen Substanzen. Zu derselben Zeit wurde auch zuerst ein scharfer Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern gemacht.

Bis dahin gruppirte man sie nach ihren physikalischen Eigenschaften, und noch jetzt gebräuchliche Ausdrücke erinnern an diese Zeit.

Olivenöl und andere fette Oele wurden mit Vitriolöl und Weinsteinöl (zerflossene Potasche) zusammengestellt, wie der Weingeist (*spiritus vini*) mit Zinnchlorid (*spiritus fumans Libavii*), Ammoniak (*spiritus cornu cervi*), Ammoniumsulfid (*spiritus fumans Boylei*), Salpetersäure (*spiritus nitri fumans Glauberii*) und Salzsäure (*spiritus salis Glauberanus*). Die Butter wurde dem Zinkchlorid (*butyrum zinci*), dem Antimonchlorid (*butyrum antimonii*), dem Arsenchlorid (*butyrum arsenici*) und ähnlichen weichen Chloriden angereiht. Farblose, in Wasser lösliche und einen eigenthümlichen Geschmack besitzende Körper wurden von Plinius' Zeit an Salze genannt und Zucker daher als ein solches betrachtet, während die gefärbten Salze der Schwermetalle als Vitriole bezeichnet wurden.

Im Jahre 1675 veröffentlichte N. Lemery sein berühmtes Lehrbuch unter dem Titel: „*Cours de Chymie*", welches zu seiner Lebzeit in dreizehn Auflagen veröffentlicht wurde, und noch 1756 in einer natürlich vollständig revidirten Ausgabe erschien. Dasselbe galt als das beste Textbuch und wurde in das Lateinische, Englische, Deutsche, Italienische und Spanische übersetzt.

Nach Lemery ist die Aufgabe der Chemie, die verschiedenen Substanzen kennen zu lernen „*qui se rencontrent dans une mixte*", worunter er die Naturproducte im Allgemeinen verstand, welche er als mineralische, vegetabilische und animalische unterschied. Zur ersten Gruppe zählte er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine; zur zweiten die Pflanzen, Harze, Gummiarten, Schwämme, Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Moose, Manna und Honig, und in der dritten Abtheilung behandelt er die Thiere, deren einzelne Theile und ihre Excremente.

Seine Classification beruhte demnach nur auf dem Ursprung der verschiedenen Substanzen und war fehlerhaft, wegen zu strenger Consequenz. So wird der Bernstein und die Pro-

ducte seiner trocknen Destillation unter den Mineralsubstanzen abgehandelt, während er den Weinstein und andere Kaliumsalze zu den vegetabilischen Körpern stellt, dagegen die Essigsäure, deren Salze und die Producte ihrer trocknen Destillation in der ersten Abtheilung aufführt.

Im dritten Theil spricht er bloss von der Destillation der Vipern, des Urins, vom Honig, obgleich er ihn im Anfang seines Werkes zu den vegetabilischen Substanzen rechnet, und von der Destillation des Wachses.

Lemery's Eintheilung blieb zunächst die herrschende, und die Gründer der Phlogistontheorie suchten dieselbe, welche sich nur auf den Ursprung chemischer Substanzen gründete, vom rein chemischen Standpunkt aus zu rechtfertigen.

Becher meinte schon 1669 in seiner *Physica subterranea*, die Elemente seien zwar in allen Naturreichen dieselben, aber in den vegetabilischen und animalischen Substanzen auf eine verwickelte, in den mineralischen dagegen auf eine sehr einfache Art zusammengesetzt.

Stahl ist im *Specimen Becherianum*, 1702, der Meinung, dass in vegetabilischen und animalischen Körpern das wässerige und das brennbare Element vorherrsche. Beide kommen zum Vorschein, wenn diese Substanzen bei Luftabschluss erhitzt oder der trocknen Destillation unterworfen werden, indem Wasser entweicht und Kohle zurückbleibt.

Stahl's Definition der organischen Chemie ist ebenso bewunderungswürdig, als die der Chemie im Allgemeinen: „*Chemia, alias Alchymia et Spagirica*[1]) *est ars corpora vel mixta, vel composita, vel aggregata etiam in principia sua resolvendi, aut ex principiis in talia combinandi.*“

In den ersten Lehrbüchern der phlogistischen Theorie

---

[1]) Nach Prantl ist der Ursprung dieses Wortes in Plato's Ansichten über Trennen (σπάω) und Vereinigen (ἀγείρω) zu suchen. Dieselbe Ableitung giebt Libavius im Anfange des 17. Jahrhunderts und sagt, dass dieser Ausdruck erst vor Kurzem in die Chemie eingeführt sei. (Kopp, Beiträge 64.)

finden wir die jetzt als organische bezeichneten Verbindungen mit anderen brennbaren Verbindungen zusammengestellt. Schwefel, die verschiedenen Arten von Kohle, Erdharze, Pflanzenharze, Pflanzenöle, Thierfette und Campher bilden eine gemeinschaftliche Gruppe. Man nahm an, dass dieselben Phlogiston in der Verbindung zu Oel als näheren Bestandtheil enthielten.

Bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie machte die organische Chemie weder besondere praktische oder theoretische Fortschritte. Die Untersuchung organischer Körper diente pharmaceutischen Zwecken, oder galt der Verbesserung technischer Processe, wie des Färbens.

Aber gegen das Ende des letzten Jahrhunderts fing die organische Chemie an, raschere Fortschritte zu machen, indem nun rein wissenschaftliche Untersuchungen angestellt wurden. Unter den Chemikern, welche in dieser Richtung arbeiteten, ist vor allen Scheele zu erwähnen, welcher die wichtigsten organischen Säuren entdeckte oder sie zuerst scharf von einander unterschied, wie die Weinsäure von der Citronensäure; er zeigte, dass die Aepfel eine von beiden verschiedene Säure enthalten und eine andere im Sauerklee vorkommt. Letztere erhielt er künstlich durch Oxydation von Rohrzucker mit Salpetersäure, während Milchzucker einen davon verschiedenen Körper, die Schleimsäure, liefert. Ferner fand er die Gallussäure in den Galläpfeln, die Harnsäure im Urin und die Milchsäure in saurer Milch.

Zur Darstellung von verschiedenen dieser Säuren wandte er zuerst Methoden an, welche noch jetzt im Gebrauch sind. Vorher war nur Bernsteinsäure und Benzoësäure besser bekannt, welche leicht durch Erhitzen von Bernstein und Benzoë erhalten werden. Scheele zeigte, dass die letztere Säure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Kalksalz bildet, während sie selbst darin schwer löslich ist, weshalb man sie leicht gewinnen kann, indem man Benzoë mit Kalkmilch kocht, das Filtrat concentrirt und dann die Benzoësäure mit Salzsäure abscheidet.

Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure dagegen bilden mit Kalk oder Bleioxid in Wasser unlösliche Salze, mit Hülfe derer man sie von anderen in den Früchten vorkommenden Substanzen trennen kann. Indem man dann die Salze mit Schwefelsäure zersetzt, erhält man die reinen Säuren.

Scheele wies ferner nach, dass die Oele und Fette einen gemeinsamen Bestandtheil enthalten, den er Oelsüss nannte und der jetzt als Glycerin bekannt ist. Dasselbe ist nach ihm mit Zucker nicht nur durch seinen süssen Geschmack verwandt, sondern auch dadurch, dass es von Salpetersäure zu Kleesäure oxydirt wird.

Auch sein Freund Bergman förderte die organische Chemie in ähnlicher Weise, während Rouelle die bis dahin ganz vernachlässigte Thierchemie bearbeitete und aus dem menschlichen Urin einen eigenthümlichen krystallisirbaren Körper abschied, welcher später Harnstoff genannt wurde, während er im Harn der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen ähnliches Salz auffand, welches später auch in dem der Pferde nachgewiesen und lange Zeit für Benzoësäure gehalten wurde, bis Liebig 1829 zeigte, dass hier eine neue Säure vorliegt, welche er Hippursäure nannte.

Solche Untersuchungen gaben einen grossen Anstoss zum weiteren Studium organischer Körper, und Lavoisier, nachdem er die richtige Erklärung für den Verbrennungsprocess gefunden hatte, analysirte zuerst einige derselben. Er kam zum Schluss, dass die vegetabilischen Substanzen meistens aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, während die animalischen ausser diesen Elementen Stickstoff und manchmal Phosphor enthalten.

Seine Chemie war wesentlich die des Sauerstoffs und dessen Verbindungen; folglich untersuchte er immer zunächst, ob ein Körper mit Sauerstoff verbindbar sei oder dieses Element schon enthalte. Den mit dem Sauerstoff verbundenen Theil nannte er „*la base*“ oder „*le radical*“. Diese Ausdrücke wurden zuerst von seinem Freunde Guyton de Morveau gebraucht, welcher, nachdem er die Säuren des

Stickstoffs, Kohlenstoffs, Schwefels und Phosphors abgehandelt hat, die Nomenclatur der Säuren von unbekannter Zusammensetzung, wie Salzsäure, Boraxsäure und Essigsäure, bespricht und dann Folgendes sagt: *„Nous nous sommes contenté de désigner l'être simple qui y modific l'oxigène par l'expression de BASE ACIDIFIABLE, ou, pour abréger, de RADICAL de tel acide; afin de garder la même analogie, et de pouvoir considérer à leur tour chacun de ces êtres d'une manière abstraite"* [1]).

Lavoisier erweiterte diese Ansichten; ein Radical konnte ein einfacher oder ein zusammengesetzter Körper sein, und er sagt daher: *„le carbone est le radical de l'acide carbonique"*, während in Pflanzensäuren *„le radical oxalique tartarique"* u. s. w. enthalten ist.

Den Unterschied zwischen unorganischen und organischen Verbindungen definirt er wie folgt [2]):

„J'ai déjà fait observer, que dans le règne minéral, presque tous les radicaux oxidables et acidifiables étaient simples; que dans le règne végétal, au contraire, et surtout dans le règne animal, il n'en existait pas qui ne fussent composés au moins de deux substances, d'hydrogène et de carbone; que souvent l'azote et le phosphore s'y réuinissaient, et qu'il en résultait des radicaux à quatre bases."

Die Beobachtung, dass ein Element verschiedene Oxide bilden kann, führte ihn zur Annahme, dass dieses auch bei den organischen Radicalen der Fall sei, weshalb er den Zucker als das neutrale Oxid *„d'un radical hydro-carboneux"* betrachtete und die Oxalsäure als dessen höhere Oxydationsstufe. Er ging sogar so weit, die Vermuthung auszusprechen, die fetten Oele, welche er für Kohlenwasserstoffe hielt, seien organische Radicale im freien Zustande und könnten wohl durch Oxydation in neutrale Oxide und vegetabilische Säuren übergeführt werden.

Von seinen anderen Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie muss hier seine Untersuchung über die

---

[1]) Mémoire sur le Devéloppement des Principes de la Nomenclature méthodique, 1787. — [2]) Traité élémentaire de Chimie, 1793, 1, 209.

geistige Gährung erwähnt werden, weniger deshalb, weil er zuerst richtig erkannte, dass der Zucker dabei in Kohlensäure und Weingeist zerfällt, als vielmehr, dass er, die Wichtigkeit dieser Beobachtung einsehend, erläuterte, das Gewicht einer Verbindung, welche eine Veränderung erleidet, sowie des jeden darin enthaltenen Elementes, müsse sich in den Zersetzungsproducten wiederfinden, und man folglich im Stande sei, einen solchen Vorgang durch eine Gleichung auszudrücken, deren Richtigkeit durch Analyse der ursprünglichen Verbindung und ihrer Zersetzungsproducte controlirt werden könne.

Uebrigens betrachtete Lavoisier nicht die organische Chemie als einen besonderen Theil der Wissenschaft, und noch weniger hat er sie als Chemie der zusammengesetzten Radicale definirt, wie behauptet worden ist. Er stellte alle Säuren zusammen und theilte sie, wie Lemery, in mineralische, vegetabilische und animalische. Auch seine nächsten Nachfolger benutzten diese Eintheilung, und nur ausnahmsweise findet man die organischen Körper zu einer besonderen Gruppe vereinigt, wie in Gren's Grundriss der Naturlehre, welcher am Ende des vorigen Jahrhunderts erschien und dieselben als die näheren Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus bezeichnete, welche nur aus wenigen Elementen nach mannigfachen Verhältnissen zusammengesetzt seien und nicht künstlich dargestellt werden könnten.

Als man aber fand, dass verschiedene Körper zugleich im Pflanzenreich und Thierreich vorkommen, und daher kein Unterschied zwischen vegetabilischer und animalischer Chemie stattfindet, wurde die Eintheilung in unorganische und organische Chemie allgemein angenommen.

Aber bis zur neueren Zeit blieb Unsicherheit und Meinungsverschiedenheit über die Grenze zwischen diesen zwei Disciplinen. Ein Grund war, dass die Verbindungen aus dem Mineralreich, sowie auch einige, welche man als organische betrachten musste, bei der Analyse Zahlen gaben, welche bewiesen, dass die Zusammensetzung dieser Körper den Gesetzen der constanten und multiplen Verhältnisse gehorchen. Die

Mehrzahl der organischen Verbindungen schien aber, wie Berzelius 1811 sagt, dieses nicht zu thun, weshalb er beabsichtige, diese Frage durch die Analyse einer grösseren Anzahl zu entscheiden. Er bildete daher die organische Analyse weiter aus und fand, dass die meisten organischen Körper zwar eine viel weniger einfache Zusammensetzung als die unorganischen haben, aber doch obigen Gesetzen folgen.

Indem er sich Lavoisier's Ansichten anschloss, sagte er: „Nachdem wir den Unterschied zwischen den Producten der organischen und unorganischen Natur, und die verschiedene Art und Weise, wie ihre entfernteren Bestandtheile unter einander verbunden sind, näher kennen gelernt, haben wir gefunden, dass dieser Unterschied eigentlich darin besteht, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben, während dagegen alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetzten Radicalen bestehen. Bei den Pflanzensubstanzen besteht das Radical im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und bei den Thiersubstanzen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff“ [1]).

Berzelius ging damals jedoch nicht auf eine nähere Betrachtung dieser hypothetischen Radicale ein, obgleich das 1815 von Gay-Lussac entdeckte Cyan ein treffliches Beispiel eines zusammengesetzten Radicals abgab. Die Cyanverbindungen wurden nämlich damals von den meisten Chemikern zu den unorganischen gezählt.

Eine Grenzlinie fehlte daher noch immer; L. Gmelin sagt 1817 in seinem Handbuche der theoretischen Chemie, dass man die unorganischen Verbindungen zwar streng von den organischen trennen müsse, dass man jedoch den Unterschied besser fühlen als definiren könne. Als charakteristisch für die ersteren hält er, dass sie binär gegliedert seien; die einfachsten bestehen aus nur zwei Elementen, wie die basischen und die sauren Oxide, welche sich wieder zu einer binären Verbindung höherer Ordnung, einem Salz vereinigen.

1) Lehrb. Chem. 1817, 1, 544.

Die einfachsten organischen Verbindungen dagegen seien ternäre oder aus drei Elementen zusammengesetzte, und zwar nach weniger einfachen Verhältnissen als die unorganischen. Er beschreibt daher Sumpfgas, ölbildendes Gas, Cyan u. s. w. im unorganischen Theil. Als bezeichneten Unterschied zwischen unorganischen und organischen Verbindungen findet er in der Thatsache, dass die ersteren künstlich aus ihren Elementen aufgebaut werden können, die letzteren aber nicht.

Eine andere Auffassung, welche damals zur Geltung kam, schloss sich gewissermaassen an Stahl's Ansicht, dass die organischen Körper aus wässerigen und brennbaren Elementen bestehen, an. Gay-Lussac hatte 1815 gefunden, dass das Volumgewicht des Alkoholdampfes gleich ist der Summe der Volumgewichte des Wasserdampfes und des ölbildenden Gases. Im folgenden Jahre zeigten Robiquet und Colin, dass Chlorwasserstoffäther als eine Verbindung von Salzsäure und ölbildendem Gas betrachtet werden könne.

Auf diese Beobachtungen gestützt stellten Dumas und Boullay 1828 eine Theorie auf, wonach viele Abkömmlinge des Weingeistes als Verbindungen aufgefasst wurden, welche ölbildendes Gas (*hydrogène bi-carboné*) als näheren Bestandtheil enthalten und wonach man sie den Ammoniakverbindungen an die Seite stellen konnte. Die folgende Zusammenstellung ist ihrer Abhandlung entnommen [1]), wobei die Formeln jedoch in die heutige Schreibweise übertragen sind:

Hydro-chlorate d'hydrogène bi-carboné (éther hydrochlorique) C_2H_4, HCl.	*Hydro-chlorate d'ammoniaque* NH_3, HCl.
Hypo-nitrite d'hydrogène bicarboné hydraté (éther nitrique) C_2H_4, HNO_2.	*Hypo-nitrite d'ammoniaque hydraté* NH_3, HNO_2.
Bisulfate d'hydrogène bicarboné (acide sulfovinique) C_2H_4, H_2SO_4.	*Bisulfate d'ammoniaque* NH_3, H_2SO_4.

[1]) Ann. chim. phys. 37, 15; Pogg. Ann. 12, 430.

Hydrate d'hydrogène bicarboné (alcool) C_2H_4, H_2O.	*Ammoniaque liquide* NH_3, H_2O.
Hydrate d'hydrogène bicarboné bibasique (éther sulfurique) $(C_2H_4)_2H_2O$.	— —

Diese Ansichten dehnten sie nicht nur auf andere Derivate des Weingeistes aus, sondern auch auf Verbindungen, wie die Zuckerarten, welche sie mit den Carbonaten des Ammoniaks verglichen.

Berzelius, welcher anfänglich diesen Ansichten entgegen trat, nahm sie später wieder auf, und schlug für das ölbildende Gas den Namen Aetherin vor[1]). Obgleich hier zum ersten Mal eine grössere Anzahl organischer Verbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zusammengefasst wurden, fand die Aetherintheorie keine allgemeine Anerkennung, weil es nicht möglich war, sie auf eine grössere Anzahl von Verbindungen auszudehnen, und ausserdem Verschiedenes gegen sie sprach. So konnte man zwar den Weingeist durch Entziehung von Wasser in Aether oder in ölbildendes Gas überführen, aber weder sie noch andere Aetherinverbindungen aus ihren vermeintlichen Bestandtheilen zusammensetzen, was bei den Ammoniakverbindungen so leicht geschah.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 286.

II.

Der Glaube an die sogenannte Lebenskraft. — Erste künstliche Darstellung einer organischen Verbindung. — Organische Radicale. — Die Substitutionstheorie; Dumas, Laurent. — Berzelius' Opposition. — Die Kerntheorie.

Um diese Zeit betonte Berzelius wieder den schon von L. Gmelin hervorgehobenen Unterschied zwischen unorganischen und organischen Substanzen, wonach man wohl die ersteren, aber nicht die letzteren künstlich darstellen könne [1]). Er nahm an, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten. Man glaubte damals, dass die in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Verbindungen durch die Wirkung der sogenannten Lebenskraft erzeugt würden, und man dieselben in andere Verbindungen verwandeln, aber keine solche künstlich aus den Elementen darstellen könne. So ist Traubenzucker eine in der Natur häufig vorkommende Verbindung; durch Gährung wird er in Weingeist übergeführt, welchen man leicht in Aether, Essigsäure und viele andere Verbindungen verwandeln kann, die für organische galten, da man sie nicht synthetisch darstellen konnte.

Im Jahre 1828 aber machte Wöhler die wichtige Entdeckung, dass cyansaures Ammoniak, welches als unorganische Verbindung galt, äusserst leicht in Harnstoff übergeht, welcher Körper bis dahin nur als Product des thierischen Stoffwechsels

---

[1]) Lehrbuch, 1827.

beobachtet worden war. Wöhler berichtet über diese Entdeckung an Berzelius: „Ich muss Ihnen erzählen, dass ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren, oder überhaupt ein Thier, sei es Mensch oder Hund, nöthig zu haben.“ Weiter sagt er, dass eine vergleichende Untersuchung des natürlichen Harnstoffs und des Cyan-Harnstoffs ihre vollkommene Identität bewies und feststellte, dass der Harn-Harnstoff dieselbe Zusammensetzung hat wie das cyansaure Ammoniak.

Diese erste Synthese einer organischen Verbindung blieb aber vorläufig unvollständig, was auch Wöhler einsah, indem er am Schlusse seines Briefes hinzufügt: „Diese künstliche Bildung von Harnstoff, kann man sie als ein Beispiel von Bildung einer organischen Substanz aus unorganischen Stoffen betrachten? Es ist auffallend, dass man zur Hervorbringung von Cyansäure (und auch von Ammoniak) immer doch ursprünglich eine organische Substanz haben muss, und ein Naturphilosoph würde sagen, dass sowohl aus der thierischen Kohle als aus den daraus bereiteten Cyanverbindungen das Organische noch nicht verschwunden und daher immer noch ein organischer Körper daraus wieder hervorzubringen sei“ [1]).

Auch stand diese Synthese lange Zeit vereinzelt da und erschütterte nicht den Glauben an eine räthselhafte Lebenskraft. Man nahm an, dass der Harnstoff, ein Excret des thierischen Körpers, welches so leicht in Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt, auf der Grenzlinie zwischen organischen und unorganischen Verbindungen stehe, und man wohl solche, aber nicht die von weniger einfacher Constitution künstlich darstellen könne.

Heute ist der Glaube an eine Lebenskraft längst verschwunden; wir wissen, dass dieselben chemischen Gesetze in der lebenden und leblosen Natur herrschen. Sobald die Constitution einer in der organischen Welt erzeugten Verbindung richtig erkannt ist, kann man sie auch künstlich im Laboratorium darstellen.

---

[1]) Bruchstücke aus den Briefen Wöhler's an Berzelius, 42.

Im Jahre 1832 veröffentlichten Liebig und Wöhler ihre classische Arbeit „Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure", in welcher sie zeigten, dass das Bittermandelöl, die Benzoësäure und eine Anzahl daraus entstehender Verbindungen sich alle um einen „zusammengesetzten Grundstoff" gruppiren, welchen sie Benzoyl, C_7H_5O (die Endung von ὕλη, Stoff oder Materie), nannten [1]). Sie theilten ihre Resultate Berzelius mit, welcher in seiner Antwort sagte:

„Die Resultate, welche Sie aus der Untersuchung des Bittermandelöls gezogen haben, sind gewiss die wichtigsten, die man in der vegetabilischen Chemie bis jetzt gewonnen hat, und versprechen über diesen Theil der Wissenschaft ein unerwartetes Licht zu verbreiten.

„Der Umstand, dass ein Körper, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, sich mit anderen Körpern, besonders aber mit Salz- und Basenbildern, nach Art der einfachen Körper, verbindet, entscheidet, dass es ternär zusammengesetzte Atome (der ersten Ordnung) giebt, und das Radical der Benzoësäure ist das erste mit Gewissheit dargelegte Beispiel eines ternären Körpers, welcher die Eigenschaften eines einfachen besitzt.

„Die von Ihnen dargelegten Thatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlass, dass man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann. Von dieser Seite aus würde ich vorschlagen, das zuerst entdeckte aus mehr als zwei Körpern zusammengesetzte Radical chemischer Verbindungen Proïn (von dem Worte πρωΐ, Anfang des Tages, in dem Sinne ἀπὸ πρωΐ ἕως ἑσπέρας, Act. 28, v. 23), oder Orthrin (von ὀρθρός, Morgendämmerung) zu nennen."

In Betracht aber, dass der lange angenommene Name Benzoësäure dadurch auch verändert werden würde, und man gewohnt sei, allgemein gebrauchte Benennungen, insofern sie keinen Doppelsinn in sich begreifen, zu respectiren, schien

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 249.

es ihm doch am passendsten, das Wort Benzoyl anzunehmen[1]).

Wie oben erwähnt, hatte Berzelius schon früher die organischen Verbindungen als Oxide zusammengesetzter Radicale aufgefasst, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und manchmal auch Stickstoff enthalten. Aber dass ein Radical Sauerstoff enthalten kann, war etwas vollständig Neues. Wir können uns heute kaum vorstellen, welche Umwälzung diese Annahme in der chemischen Welt hervorrief! Der Sauerstoff, welcher seit Lavoisier als Oberherrscher galt, war seines Ruhmes beraubt und in Reih und Glied mit den anderen Elementen gestellt.

Die Radicaltheorie wurde zunächst von Berzelius und Liebig weiter entwickelt, aber nicht in übereinstimmender Weise, obwohl beide gegen die Aetherintheorie auftraten, wonach Alkohol und Aether als Verbindungen von ölbildendem Gas mit Wasser oder als Hydrate desselben aufgefasst wurden.

Berzelius betrachtete sie als Oxide zweier verschiedener Radicale, während Liebig in einer Abhandlung, welche den Grundstein für die Radicaltheorie bildet, nachwies, dass man in beiden dasselbe Radical annehmen muss, welches er Aethyl nannte; der Aether sei das Oxid desselben und Alkohol ein Hydrat des letzteren[2]). Die durch Einwirkung von Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. w. auf Weingeist ent-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 3, 282. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 9, 1. — Robert Kane veröffentlichte 1833 eine Abhandlung, in welcher er angiebt: gerade, wie die Ammoniumtheorie von Berzelius annimmt, die Addition von einem Atom Wasserstoff Ammoniak in einen metallähnlichen Körper verwandle, so könne man annehmen, die Verbindungen des Aetherins enthielten eine aus ölbildendem Gas (oder einem isomeren Körper) und Wasserstoff bestehende Gruppe, welche er Aethereum nannte. (Dublin. Journ. Med. Chem. Science 2, 348.) Seine Abhandlung wurde nur wenig ausserhalb Dublins bekannt, und er sagt selbst, dass seine Speculationen in den chemischen Kreisen Dublins ins Lächerliche gezogen wurden (Phil. Mag. 14, 163). Liebig wurde keinesfalls von ihm beeinflusst, und erst, nachdem dessen Ansichten allgemein angenommen worden waren, machte Kane seine Anrechte geltend.

stehenden Körper betrachtete Liebig als salzartige Verbindungen des Aethyloxids, welche man mit denen des Kalis vergleichen könne. In ähnlicher Weise fasste er andere Alkohole und deren Derivate auf, und sprach schon damals die Ansicht aus, dass es wohl gelingen werde, diese Radicale zu isoliren, was man vielleicht durch Einwirkung von Kalium auf die Chloride oder Jodide bewirken könne.

Durch Oxydation gehen die Alkohole in einbasische Säuren über; Methylalkohol oder Holzgeist, CH_4O, liefert Ameisensäure, CH_2O_2, und Aethylalkohol, oder Weingeist, C_2H_6O, geht in Essigsäure, $C_2H_4O_2$, über. Es lag nahe, dieselben mit der einbasischen Benzoësäure zu vergleichen und in ihnen die sauerstoffhaltigen Radicale CHO und C_2H_3O anzunehmen.

Gegen diese Ansicht sprach sich jedoch Berzelius aus, welcher schon 1833 bemerkte, dass das Benzoyl, C_7H_5O, obgleich es sich in vielen Stücken wie ein einfacher Körper verhalte, als das Oxid eines Kohlenwasserstoffradicals, des Pikramyls, C_7H_5 (πικρός, bitter; ἀμυγδάλη, Mandel), angesehen werden müsse, das sich, wie andere Oxide mit mehr Sauerstoff zu einer Säure vereinigen könne. Das wirkliche Radical der Ameisensäure sei Formyl, CH, und das der Essigsäure Acetyl, C_2H_3. Liebig gab seine Zustimmung, da man mit dieser Annahme eine gewisse Anzahl von Verbindungen um einen bestimmten Mittelpunkt gruppiren konnte.

Regnault hatte nämlich 1835 gefunden, dass man durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Oel der holländischen Chemiker (Aethylenchlorid), $C_2H_4Cl_2$, die Verbindung C_2H_3Cl erhält, und zu derselben Zeit entdeckte Liebig den Aldehyd, C_2H_4O, welcher durch Oxydation leicht in Essigsäure übergeht. Regnault's Verbindung wurde nun als Acetylchlorid betrachtet, und Aldehyd und Essigsäure als Hydrate von zwei Acetyloxiden.

Das Chloroform, $CHCl_3$, welches ebenfalls von Liebig entdeckt wurde, galt nun als Formyltrichlorid. Durch Einwirkung von Alkalien geht es in Ameisensäure über, welche

demnach zu ihm in derselben Beziehung zu stehen schien, wie phosphorige Säure zu Phosphortrichlorid [1]).

Dumas, welcher 1837 eine Zusammenkunft mit Liebig hatte, schloss sich diesen Ansichten an und sprach in dessen und seinem Namen die Ansicht aus, die Natur bilde aus einer kleinen Anzahl von Elementen die grosse Menge der organischen Körper, indem erstere sich zunächst zu Radicalen vereinigten, welche sich zum Theil wie Chlor oder Sauerstoff, zum Theil wie Metalle verhielten. Solche Radicale, wie Cyan, Aethyl, Benzoyl, seien die wahren Elemente der organischen Chemie und nicht die unzerlegten Körper, welche erst zum Vorschein kommen, wenn die organische Materie zerstört ist. Liebig und er haben sich zur Aufgabe gestellt, im Verein mit jüngeren Genossen andere solche Radicale zu entdecken, welche wie die obigen nur aus wenigen Elementen zusammengesetzt sind, und die das ganze Geheimniss der organischen Chemie bilden. Die britische Association habe ihn und Liebig aufgefordert, ihr bei der nächsten Versammlung einen Ueberblick über den gegenwärtigen Zustand der organischen Chemie zu geben, und die Mitwirkung der englischen Chemiker sei daher für das Werk gewonnen, für das Liebig's Stellung die Theilnahme der Chemiker des Nordens Europas versichere, während er die der Frankreichs versprach [2]).

Der von Berzelius verkündete neue Tag schien so schön zu verlaufen; aber es hatten sich schon drohende Wolken zusammengezogen, und das Unwetter sollte bald losbrechen.

Während Berzelius und Liebig bei der von ihnen aufgestellten Lehre beharrten, und Letzterer die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale definirte [3]), kam Dumas zu Vorstellungen, welche unverträg-

---

[1]) Zum Verständniss muss erwähnt werden, dass man die Aequivalentgewichte $H = 1$, $O = 8$, $C = 6$ u. s. w. benutzte und folgende Formeln schrieb: Wasser HO, Aether C_4H_5O, Weingeist C_4H_5O, HO, Aldehyd C_4H_3O, HO, Essigsäure $C_4H_3O_3, HO$, Chloroform C_2HCl_3, Ameisensäure C_2HO_3, HO u. s. w. — [2]) Compt. rend. 5, 567. — [3]) Handb. organ. Chem. 1843, 1.

lich mit der Radicaltheorie erschienen. Dieselbe war ihrer Grundidee nach elektrochemisch-dualistisch, wie die unorganische Chemie; der einzige Unterschied war, dass in der ersteren die Radicale eine ähnliche Rolle spielen, wie die Elemente in der letzteren.

Liebig, welcher diesen Gegenstand 1838 besprach, sagt: „In der Entwickelungsperiode einer jeden Wissenschaft ergeben sich aus den Arbeiten der Zeit gewisse allgemeine Beziehungen, welche jeden Augenblick durch neue Entdeckungen sich ändern und verbessern; es entsteht ein Bestreben, die erworbenen Entdeckungen zu ordnen und das gemeinschaftliche Band zu finden, das sie mit einander vereinigt.

„Die Grundlage einer jeden Ansicht über die Constitution einer Verbindung ist, wie sich von selbst versteht, die positive Gewissheit über das Gewichtsverhältniss, in welchem ihre Elemente mit einander vereinigt sind; wir müssen vor Allem wissen, wie viel von einem jeden seiner Elemente ein Körper enthält. Die Abweichung in der Zusammensetzung zweier oder mehrerer Körper von ungleichen Eigenschaften ist aber in vielen Fällen so gering und die Fehler unserer Bestimmungsmethoden sind so gross, dass die Analyse uns die Ungewissheit über die Anzahl der Atome ihrer Elemente lässt. Dies ist nun die Veranlassung gewesen zur Schaffung einer durchaus neuen Untersuchungsweise, zu welcher die anorganische Chemie nur in seltenen Fällen ihre Zuflucht zu nehmen hatte; wir sind nämlich gezwungen, den Körper mit einem anderen von bekannter Zusammensetzung zu verbinden, oder in zwei, drei oder mehrere Producte zu zerlegen, und wenn die Menge und die Zusammensetzung dieser Producte in einer nachweisbaren Beziehung steht zu der Menge und Zusammensetzung des Körpers, aus denen sie entstanden sind, so hören alle Zweifel hinsichtlich der wahren Zusammensetzung der letzteren auf. Wir folgen also dem Gange des Mathematikers, indem wir eine Grösse, die wir als unbekannt voraussetzen, durch Aequationen zu lösen oder zu repräsentiren suchen.

„Die erhaltenen Gleichungen geben uns nur in wenig Fällen Aufschluss über die Art, wie die Elemente mit einander vereinigt sind. Wir haben aber für Schlüsse dieser Art in dem Verhalten der anorganischen Verbindungen bestimmte und untrügliche Regeln; indem wir den Körper gewissen Veränderungen unterwerfen, welche ähnlich sind den Veränderungen, die ein anorganischer Körper analoger Art unter denselben Umständen erleidet, so schliessen wir aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten beider, eine Aehnlichkeit in ihrer Constitution oder umgekehrt. Wir vergleichen also die Verbindungen, welche ein organischer Körper bildet, wenn sie Eigenschaften von bekannten besitzen, mit der Zusammensetzung und dem Verhalten dieser bekannten. Auf diese Weise ist man auf gewisse Zusammensetzungen geführt worden, die sich in einer Reihe von Verbindungen nicht ändern, auf zusammengesetzte Körper, welche durch einfache vertreten werden können, in deren Verbindungen mit einem einfachen Körper der letztere durch andere einfache ersetzt oder vertreten werden kann; auf Körper also, die in ihren Verbindungen die Stelle von einfachen Körpern annehmen, die Rolle von Elementen spielen. Auf diese Weise ist die Idee von zusammengesetzten Radicalen entstanden.

„Wir nennen also Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen ersetzen lässt durch andere einfache Körper, weil 3) sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern.

„Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radicals müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der That als ein Radical betrachten sollen“ [1]).

Diese Definition eines zusammengesetzten Radicals ist noch heute vollständig gültig.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 25, 1.

Die Radicaltheorie theilte die Radicale, wie die Elemente, in elektropositive oder basenbildende und in elektronegative oder säurenbildende. Zu den ersteren gehörten die Metalle, Wasserstoff und die Alkoholradicale, und zur zweiten die Elemente der Chlorgruppe, das Cyan, Benzoyl und andere Säureradicale.

Nach und nach wurden aber gewisse Thatsachen entdeckt, welche mit dieser Theorie, deren Gründer Berzelius war, nicht in Einklang zu bringen waren. Man fand nämlich, dass durch Einwirkung von Chlor auf organische Körper, oder auf solche, welche man ihnen nahestehend betrachtete, Wasserstoff austrat und durch Chlor ersetzt wurde.

Schon 1815 beobachtete Gay-Lussac, dass in Blausäure (*acide hydrocyanique*), CNH, der Wasserstoff vollständig durch Chlor ersetzt werden kann und sich Cyanchlorid (*acide chlorcyanique*), CNCl, bildet. Faraday zeigte dann 1821, dass das Oel der holländischen Chemiker, $C_2H_4Cl_2$, durch andauernde Behandlung mit Chlor im Licht sich in Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, verwandelt, und, wie er ausdrücklich hervorhebt, der Wasserstoff Volum für Volum durch Chlor ersetzt wird. Durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff, C_7H_6O, erhielten Liebig und Wöhler das Chlorbenzoyl, C_7H_5ClO, welches ihrer Ansicht nach auf die Weise entsteht, dass Chlor an die Stelle eines Atoms Wasserstoff tritt, welcher in der Form von Salzsäure abgegeben wird. Diesen vereinzelten Fällen wurde keine besondere Beachtung geschenkt, bis 1834 Dumas darauf aufmerksam machte. Wie uns Hofmann berichtet, war die Veranlassung, sich mit diesem Gegenstand zu beschäftigen, eine Soirée in den Tuilerien, bei der die Wachskerzen mit russender Flamme brannten und erstickende Dämpfe ausgaben. Man fragte Brogniart, den Director der Porcellanfabrik in Sèvres, was die Ursache sein könne, und derselbe beauftragte seinen Schwiegersohn Dumas, die Sache zu untersuchen, welchem es nicht schwer fiel, in den Kerzen Chlor nachzuweisen, das zum Bleichen des

Wachses gedient hatte und bei der Verbrennung als Salzsäure entwich [1]).

In einer Abhandlung, in welcher er unter anderen die Bildung des Chlorals bespricht, erwähnt er, dass bei Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl demselben Wasserstoff entzogen und Volum für Volum durch Chlor ersetzt werde. Wie schon Gay-Lussac gefunden habe, verhalte sich Wachs gegen Chlor genau so. Hieraus, sowie aus den früheren Beobachtungen von Gay-Lussac, Faraday, Liebig und Wöhler, ergebe sich, dass Chlor das Vermögen habe, gewissen Körpern Wasserstoff zu entziehen und Atom für Atom zu ersetzen. Dieses Naturgesetz oder die Theorie der Substitutionen verdiene einen besonderen Namen, und er schlage vor, es Metalepsie (*μετάληψις*, Vertauschung) zu nennen [2]).

In seiner ausführlichen Abhandlung [3]) gebraucht er diesen Namen nicht mehr, und erwähnt, dass bei der Bildung von Chloral, C_2Cl_3HO, aus Alkohol, C_2H_6O, scheinbar eine Ausnahme stattfinde. Demnach entspräche nur diese seiner Theorie, da nach seiner Ansicht der Alkohol eine Verbindung von Wasser mit Kohlenwasserstoff sei. Das Chlor zersetze zunächst das Wasser und der frei werdende Sauerstoff bilde mit dem Kohlenwasserstoff die Verbindung C_2H_4O, auf welche dann das Chlor regelrecht wirke. Andere wasserstoffentziehende Körper schienen sich dem Chlor ähnlich zu verhalten, wie Sauerstoff, welcher Alkohol zu Essigsäure, $C_2H_4O_2$, oxydirt, wobei dem Kohlenwasserstoff zwei Atome Wasserstoff entzogen werden, die als Wasser austreten und für jedes ein halbes Sauerstoffatom austritt, unter Bildung der Gruppe C_2H_2O, welche mit im Alkohol vorhandenen Wasser in Verbindung bleibt. Nach Dumas findet so der leichte Uebergang von Weingeist in Essigsäure seine erste rationelle Erklärung.

Das empirische Gesetz der Substitutionen formulirte er später wie folgt [4]):

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 17, Ref. 667. — [2]) Mém. Acad. 15, 548. — [3]) Ann. Chim. Phys. (2) 56, 140. — [4]) Journ. Pharm. Mai 1834; Traité de chimie 5, 99.

1) Wird ein wasserstoffhaltiger Körper der wasserstoffentziehenden Wirkung von Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. s. w. unterworfen, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, welches er verliert, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf[1]).

2) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.

3) Wenn er aber Wasser enthält, so verliert letzteres seinen Wasserstoff ohne Ersatz, und erst dann wird weiterer Wasserstoff entzogen und wie oben angegeben ersetzt.

Dumas bemerkt hierzu, dass sein empirisches Gesetz sich, wie jede gute Theorie, auf wohl begründete Thatsachen stütze. Demselben schenkten die jüngeren französischen Chemiker bald Beachtung; Laurent erkannte es zunächst an und sagt 1835, dass, wenn man die Wirkung von Chlor, Brom, Sauerstoff oder Salpetersäure auf verschiedene Körper vergleiche, man zu folgenden Schlüssen gelange, von welchen der erste Dumas angehöre:

1) Wenn Chlor, Brom, Sauerstoff oder Salpetersäure wasserstoffentziehend auf einen Kohlenwasserstoff wirken, so wird jedes entzogene Atom Wasserstoff durch ein Aequivalent Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzt.

2) Zu gleicher Zeit bilden sich Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, salpetrige Säure oder Wasser, welche entweder frei werden, oder mit dem neu gebildeten Radical in Verbindung bleiben[2]).

Einige Monate später zog er diese zwei Sätze in einen zusammen, ohne Dumas zu erwähnen[3]).

Letzterer kam später auf diesen Gegenstand zurück, als Béchamp ihn und Laurent als Begründer der Substitutionstheorie bezeichnete. Nachdem er die geschichtliche Entwickelung derselben erörtert hat, sagt er, dass man es nicht als eine Entdeckung betrachten könne, Salzsäure oder Wasser

---

[1]) Dumas nahm für Sauerstoff das Atomgewicht 16 an, wie auch Berzelius, während Liebig und die Mehrzahl der deutschen Chemiker es gleich 8 setzten. — [2]) Ann. Chim. Phys. (2) 60, 223. — [3]) Ibid. 326.

blieben manchmal frei und manchmal blieben sie mit dem durch Substitution gebildeten Körper in Verbindung: schon am 13. Januar 1834 habe er die Umwandlung des Benzoylwasserstoffs in Benzoësäure als eine Substitutionserscheinung erklärt; Wasserstoff werde durch ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt und gebildet, Wasser bliebe mit der Benzoësäure in Verbindung. Peligot und er hätten dann am 11. August desselben Jahres ebenso die Oxydation des Zimmtöles oder des Cinnamylwasserstoffs zu Zimmtsäure erklärt:

„Man findet hier eine exacte Anwendung der Substitutionstheorie, welche Einer von uns kürzlich entwickelt hat. Das Zimmtöl verliert zwei Atome Wasserstoff und gewinnt ein Atom Sauerstoff, um wasserfreie Zimmtsäure zu bilden, wie es die Theorie anzeigt. Das durch diese Verbrennung gebildete Wasser vereinigt sich mit der wasserfreien Säure und verwandelt sie in das Hydrat.

„Ferner gab ich im Januar 1834 an, dass bei der Bildung des Chlorals die Salzsäure sich nicht damit verbindet, während bei der Bildung der Benzoësäure das gebildete Wasser dieses thut, weshalb es unnöthig war, im December 1835 zu entdecken, dass es so sein kann“ [1]).

Im nächsten Jahre veröffentlichte Laurent seine Theorie der organischen Verbindungen, welche sich nach ihm von gewissen Kohlenwasserstoffen ableiten, die er Stammradicale nennt. In denselben kann Wasserstoff durch andere Elemente ersetzt werden, und man erhält so die abgeleiteten Radicale, deren chemische und physikalische Eigenschaften denen der Stammradicalen gleichen. Er kam aber weiter zu der Ansicht, dass Dumas' Regeln ungenügend und nicht immer zutreffend seien, da in vielen Fällen mehr oder weniger Chlor- oder Sauerstoffatome aufgenommen würden, als Wasserstoffatome austreten, auch bei solchen, welche keinen Sauerstoff und folglich kein Wasser enthalten. Dumas' zweite Regel sei folglich ungültig. Aber, wenn eine äquivalente Substitution

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 49, 487.

von Chlor oder Brom stattfindet, so nehmen die letzteren die von Wasserstoff besetzte Stelle an und spielen gewissermaassen seine Rolle, weshalb die neue Verbindung Analogie mit der Muttersubstanz zeigen muss [1]).

Von nun an betrachtete er seine Theorie als ihm allein angehörig. Er sagte, man habe ihr vorgeworfen, sie sei abgeschmackt, und es werde von Anderen behauptet, er habe sie von Dumas übernommen. Sollte sie fallen, so werde er der Urheber sein, sollte sie aber Erfolg haben, so werde sie ein Anderer gemacht haben.

Wenn man sage, er habe seine Ideen Dumas entlehnt, so könne man gerade so gut behaupten, dass Dumas seine Liebig entlehnt habe, welcher zuerst zeigte, dass Benzoylhydrür seinen Wasserstoff gegen Chlor austauschen kann, oder dass Liebig dieselbe Idee von dem Chemiker entlehnt habe, welcher zuerst beobachtete, dass der Sauerstoff des Kaliumoxids sich gegen ein Aequivalent Chlor austauscht, und dieser wiederum sie von Wenzel und Richter entlehnt habe, und so fort bis zu Hermes und Tubalkain [2]).

Der erste Angriff gegen die Substitutionstheorie ging natürlich von Berzelius aus, welcher aber Dumas die Ansichten Laurent's unterschob. Er sagt, dieselbe erscheine ihm schädlich für den Fortschritt der Wissenschaft, sie werfe ein falsches Licht auf die Gegenstände und verhindere, sie in ihrer richtigen Gestalt zu erkennen. Ein in einem so hohen Grade elektronegatives Element könne nie in ein organisches Radical eintreten, und eine solche Ansicht sei den ersten Principien der Chemie widersprechend. Indem dieses Element auf organische Körper einwirke, bildeten sich neue Radicale, mit welchen es in Verbindung trete [3]).

Dumas erwiderte darauf, dass Berzelius ihm eine Ansicht unterlege, welche genau das Gegentheil von seiner sei,

---

[1]) Thèse de Docteur, 1837; Ann. chim. Phys. (2) 53, 384; Méthode de chimie, 242. — [2]) Ann. Chim. Phys. (2) 66, 326. — [3]) Ibid. 67, 303.

nämlich dass das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs trete. „Wenn man mir die Angabe unterschiebt, dass Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, welches genau dieselbe Rolle spielt, so schreibt man mir eine Meinung zu, welche ich entschieden zurückweise, indem sie mit Allem, was ich über diesen Gegenstand gesagt habe, in directem Widerspruch steht. Das Gesetz der Substitutionen ist ein empirisches Gesetz; es drückt die Beziehungen zwischen dem Wasserstoff, welcher austritt, und dem Chlor, das eintritt, aus. Ich bin nicht verantwortlich für die von Laurent meiner Theorie gegebene, übertriebene Erweiterung“ [1]).

Laurent, welchem Berzelius vorgeworfen hatte, dass er durch seine Theorie verblendet und diese so bizarr sei, dass sie den Werth seiner Untersuchungen beträchtlich vermindere, übernahm die ganze Verantwortlichkeit für seine Ansichten und hielt vollkommen die Behauptung fest, dass, wenn Wasserstoff in einem Radical durch negative Elemente, wie Chlor oder Sauerstoff, ersetzt wird, sich der Muttersubstanz chemisch analoge Verbindungen bilden. Berzelius möge daraus irgend welche Folgerungen ziehen; aber er könne nicht die Thatsachen vernichten, welche Laurent zur Aufstellung seiner Theorie geführt haben. Mit Unrecht habe Berzelius dieselbe Dumas zugeschrieben; um von Letzterem alle Schuld abzuwälzen, fügt er noch hinzu, seine Theorie sei keine Uebertreibung von der von Dumas, sondern etwas davon vollständig Verschiedenes [2]).

Nachdem aber Laurent, Malaguti und Regnault eine grössere Anzahl von Substitutionsproducten entdeckt hatten, und Dumas durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure die Trichloressigsäure erhielt, welche mit der Muttersubstanz grössere Analogie zeigte, als irgend ein vorher bekanntes Substitutionsproduct, bekannte er sich zu Laurent's Ansichten, welcher es jedoch nie anerkannte, und noch in seiner *Méthode de chimie*, die 1854, nach seinem Tode, erschien,

---

[1]) Compt. rend. 6, 647, 695. — [2]) Ann. Chim. Phys. (2) 72, 407.

sucht er nachzuweisen, dass seine Theorie und die von Dumas Nichts in Gemeinschaft hätten, als das Wort Substitution.

Wie schon angegeben, veröffentlichte Laurent 1836 eine Theorie der organischen Verbindungen, die nie allgemein angenommen wurde, aber hier zu erwähnen ist, da sie von Gmelin mit Veränderungen und Erweiterungen in seinem Handbuch für die Eintheilung der organischen Verbindungen benutzt wurde. Nach Laurent enthält jede organische Verbindung eine Atomgruppe, welche er Kern (*noyau*) nennt. Die Stammkerne oder primären Kerne bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff; in diesen kann Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen vertreten werden, wodurch abgeleitete oder secundäre Kerne entstehen. Diese Substitutionsproducte zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Verbindung. Um dieses zu erklären, kann man annehmen, dass die Stammkerne die Gestalt von Prismen haben, deren Ecken die Kohlenstoffatome einnehmen, während die Wasserstoffatome sich auf den Kanten befinden und durch Chlor u. s. w. ersetzt werden können, ohne die Form des Prismas zu ändern. Findet keine Ersetzung statt, so fällt das Prisma zusammen, die Verbindung wird zersetzt. Man kann ferner Atome oder Atomgruppen, wie Salzsäure oder Wasser, in Form von Pyramiden anfügen oder das Prisma damit umhüllen und diese wieder entfernen, ohne die ursprüngliche Gestalt zu ändern. Ferner nahm Laurent an, dass organische Verbindungen stets eine gerade Anzahl von Atomen enthalten, weshalb seine Formeln häufig doppelt so gross sind, als die jetzt gebräuchlichen.

Die folgende Tabelle mag zur Erläuterung seiner Ansichten dienen [1]). Das Princip der Nomenclatur, welches leicht verständlich ist, rührt von Dumas und Peligot her und wurde von Laurent fast immer benutzt:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (2) 63, 388.

Ethérène	$C_4 H_8$
Hydrochlorate	$C_4 H_8 + H_2 Cl_2$
Chlorétherase	$C_4 H_6 Cl_2$
Hydrochlorate	$C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$
Chloréthérèse	$C_4 H_4 Cl_4$
Hydrochlorate	$C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$
Chloréthérise	$C_4 H_2 Cl_6$
Hydrochlorate	$C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$
Chloréthérose	$C_4 Cl_8$
Chloride éthérosique	$C_4 Cl_8 + H_2 Cl_2$.

Diese Formeln schliessen sich gewissermaassen an die der Aetherintheorie an, sind aber ganz verschieden von denen der Radicaltheorie, nach welcher die Radicale stets eine unpaare Zahl von Atomen enthalten. Bemerkenswerth ist, worauf Ladenburg aufmerksam machte [1]), dass der junge Gerhardt, welcher später Mitarbeiter Laurent's wurde, die Unhaltbarkeit von obigen Formeln nachwies. Wie schon erwähnt, fand Faraday, dass das Oel der holländischen Chemiker oder Laurent's chlorwasserstoffsaures Chloretheras durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor in Anderhalb-Chlorkohlenstoff oder Etheroschlorid übergeht. Dieses beweist, dass ersteres keinen Chlorwasserstoff enthält, „wenn man nicht die Absurdität behaupten will, dass Chlor Chlorwasserstoffsäure zerlege, um Chlorwasserstoffsäure daraus zu bilden“ [2]).

---

[1]) Entwickelungsgeschichte, Chem. 2. Aufl. 162. — [2]) Journ. prakt. Chem. 15, 17.

III.

Dumas' Theorie der Typen. — Berzelius' gepaarte Formeln. — Liebig's Angriff auf die französischen Chemiker. — Umgekehrte Substitution. — Entwickelung der Radicaltheorie. — Liebig's Theorie der mehrbasischen Säuren. — Gerhardt und Laurent. — Unitarische Formeln.

Dumas erweiterte die Substitutionstheorie zu einer Theorie der Typen, deren Hauptsätze er 1839 in folgender Weise formulirte [1]).

1) Die Elemente eines zusammengesetzten Körpers können in sehr vielen Fällen nach gleichen Aequivalenten ersetzt werden durch andere Elemente oder durch zusammengesetzte Körper, welche die Rolle von einfachen spielen.

2) Wenn eine solche Substitution Aequivalent für Aequivalent stattfindet, so behält die Verbindung, in welcher eine solche Vertretung eingetreten ist, ihren chemischen Typus bei, und der Körper, welcher aufgenommen wurde, spielt in ihr dieselbe Rolle, wie das Element, welches ausgetreten ist.

Ausser chemischen Typen, wie Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und Trichloressigsäure, $C_2HCl_3O_2$, Aldehyd, C_2H_4O, und Chloral, C_2HCl_3O, Chloroform, $CHCl_3$, Bromoform, $CHBr_3$, Jodoform, CHJ_3, nahm er auch, nach Regnault's Vorgang, molekulare oder mechanische Typen an. Zu einem solchen gehören Verbindungen, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten ent-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **33**, 179 u. 259.

halten, aber wesentlich verschiedene Eigenschaften besitzen, wie Alkohol und Essigsäure.

Ferner hebt er hervor, dass die Eigenschaften einer Verbindung vorzugsweise durch die Lagerung ihrer Theilchen und weniger durch deren Natur bedingt seien. Nach Lavoisier entständen chemische Verbindungen, indem sich ein verbrennendes Element mit einem verbrennbaren Elemente vereinige. Die elektrochemische Theorie sehe im ersteren ein negatives und im letzteren ein positives Element, was auf dasselbe hinauskomme. Dieser Dualismus sei aber nicht nöthig, um die Constitution chemischer Verbindungen zu erklären, welche man mit einem Planetensystem vergleichen könne, indem man annehme, dass die Theilchen durch ihre gegenseitige Anziehung zusammengehalten werden. Dieselben können mehr oder weniger zahlreich, einfach oder zusammengesetzt sein; in der Constitution der Körper spielen sie dieselbe Rolle wie in unserem Planetensystem die einfachen Planeten Mars oder Venus, oder die zusammengesetzten, wie unsere Erde mit ihrem Monde oder Jupiter mit seinen Trabanten. Wenn man nun in einem solchen System ein Theilchen durch das einer anderen Art ersetzt, so bleibt das Gleichgewicht bestehen, und die neue Verbindung hat ähnliche chemische Eigenschaften, wie die ursprüngliche, wenn die des ausgetretenen und die des eingetretenen sich mehr oder weniger gleichen. Sind sie aber sehr verschieden, so gehören zwar beide Körper demselben mechanischen Systeme an; aber ihre chemische Aehnlichkeit lässt sich nur mit Mühe erkennen [1]).

Solchen Ansichten konnte Berzelius nicht beistimmen. Als Laurent 1835 seine Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin veröffentlichte, versuchte Berzelius in seinem Jahresbericht nachzuweisen, dass Laurent's Verbindungen als Chloride verschiedener Kohlenwasserstoffe aufzufassen seien, und im nächsten Jahre sagt er über die oben

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (2) 73, 73.

erwähnte Kerntheorie, dieselbe sei von einer Beschaffenheit, dass ihm eine Berichterstattung überflüssig erscheine. Aber ein erbitterter, jahrelanger Kampf brach aus, als Dumas den Fehdehandschuh Berzelius vor die Füsse warf, indem er in seiner Abhandlung über die Chloressigsäure (Trichloressigsäure) sagte:

„Aber diese elektrochemischen Vorstellungen, diese specielle, den Atomen der einfachen Körper zugeschriebene Polarität, beruhen sie denn auf so evidenten Thatsachen, dass man sie zu Glaubensartikeln erheben dürfte? Oder, wenn sie als Hypothesen betrachtet werden sollen, haben sie wenigstens die Eigenschaft, sich den Thatsachen anzupassen, sie zu erklären, sie mit einer so vollkommenen Sicherheit voraussehen zu lassen, dass man bei chemischen Untersuchungen grossen Nutzen daraus gezogen hätte?“

„Man muss zugeben, dass dem nicht so ist: was uns aber in der unorganischen Natur von Nutzen ist und leitet, das ist der Isomorphismus, eine, wie man weiss, auf Thatsachen sich stützende Theorie, die, wie ebenfalls bekannt, sehr wenig mit der elektrochemischen Theorie im Einklang steht.“

„In der organischen Chemie spielt die Substitutionstheorie dieselbe Rolle, wie der Isomorphismus in der Mineralchemie, und vielleicht wird man einst durch die Erfahrung ausfindig machen, dass diese beiden allgemeinen Gesichtspunkte sich eng aneinander anschliessen, von denselben Ursachen abhängen und sich unter einem gemeinschaftlichen Ausdrucke zusammenfassen lassen.“

„Für den Augenblick darf man aus der Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure, des Aldehyds in Chloraldehyd, aus der Thatsache, dass aller Wasserstoff dieser Körper zu gleichem Volum durch Chlor ersetzt wird, ohne dass ihr Grundcharakter geändert wird, wohl schliessen:

„Dass es in der organischen Chemie gewisse Typen giebt, welche bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volum von Chlor, Brom oder Jod bringt; d. h. die Substitutionstheorie beruht auf That-

3*

sachen und zwar auf den eclatantesten Thatsachen der organischen Chemie"[1]).

Aus dem Kampfe, welchen nun Berzelius und seine Anhänger gegen die Anhänger der Substitutionstheorie führten, gingen die Ansichten der letzteren in vollkommener Form und in den Hauptsachen siegreich hervor; wesentlich, weil man einerseits nur zu Legionen neuer und stets complicirterer Hypothesen seine Zuflucht nehmen konnte, während man andererseits eine wirksamere Waffe, ein fortwährend wachsendes Heer neuer Entdeckungen ins Feld sandte[2]).

Berzelius erkannte von Anfang an die Tragweite von Dumas' Ansichten, welcher geradezu sagte, dass die Substitutionstheorie mit der elektrochemischen Theorie unvereinbar sei, und letztere aufgegeben werden müsse, da sie nicht so befriedigend, wie die erstere, die Eigenschaften der Verbindungen voraussehen liesse. Nach Berzelius bedeutet dies „den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes, wie es jetzt ist, und diese Revolution gründet sich auf die Zersetzung der Essigsäure durch Chlorgas unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. Eine nähere Beleuchtung der Natur dieser für das chemische Lehrgebäude so gefährlichen Verbindung dürfte daher nicht überflüssig sein"[3]). Er kommt zum Schluss, dass die Eigenschaften der Essigsäure und der Trichloressigsäure ganz verschieden seien. Erstere enthalte das Radical Acetyl; letztere aber bestehe aus einer Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Oxalsäure ($C = 6$; $O = 8$)[4]):

Essigsäure, $C_4 H_3, O_3 + HO$

Trichloressigsäure, $C_2 Cl_3 + C_2 O_3 + HO$.

Dumas erwiderte darauf, dass Berzelius diese zwei Verbindungen für sehr verschieden halte, weil sie nicht dieselbe Dichtigkeit, noch denselben Geruch oder gleichen Siedepunkt haben. Derselbe habe sich aber geirrt; unter den

---

1) Ann. Chem. Pharm. 32, 101. — 2) Kekulé, Lehrbuch 1, 69. — 3) Ann. Chem. Pharm. 31, 113. — 4) Hier und im Folgenden sind die älteren Formeln in Cursivschrift gedruckt.

Haupteigenschaften sei etwas Anderes zu verstehen, nämlich analoges chemisches Verhalten.

Dumas zeigte dann, dass, wie Trichloressigsäure beim Erhitzen mit einem Alkali in Kohlendioxid und Chloroform zerfällt, so die Essigsäure sich beim Erhitzen mit Aetzbaryt und Sumpfgas zersetzt. Letzteres Gas sei so zuerst künstlich dargestellt worden, und Chloroform müsse als Substitutionsproduct desselben aufgefasst werden [1]).

Berzelius konnte damit nicht übereinstimmen, und um die Constitution der jetzt zahlreich bekannten Substitutionsproducte zu erklären, war er gezwungen, sehr complicirte Formeln anzuwenden. So betrachtete er den Dichlorameisenäther, $C_6 H_4 Cl_2 O_4$, als eine Verbindung von wasserfreier Ameisensäure, Formylchlorid (Chloroform), wasserfreier Essigsäure und Acetylchlorid, $2\, C_2 H O_3 + C_2 H Cl_3 + 2\, C_4 H_3 O_3 + C_4 H_3 Cl_3$, und den von Malaguti erhaltenen Dichloräther (Tetrachloräthyloxid), $C_4 H_3 Cl_2 O$, ist nach ihm eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und Acetylchlorid, $C_4 H_3 O_3 + 2\, C_4 H_3 Cl_3$.

Solche und ähnliche Formeln konnten keine Zustimmung finden. Liebig trat gegen sie auf, indem er sagt, dass er die Ansichten von Berzelius nicht theile, weil sie auf einer Menge von hypothetischen Voraussetzungen beruhten, für deren Richtigkeit jede Art von Beweis fehle: „Man hat in der unorganischen Chemie die sonderbare Erfahrung gemacht, dass das Mangan in der Uebermangansäure durch Chlor vertreten werden kann, ohne die Form der Verbindungen zu ändern, welche die Uebermangansäure mit den Basen zu bilden vermag. Eine grössere Unähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften kann es kaum geben, als die zwischen Mangan und Chlor; an eine Erfahrung dieser Art lässt sich keine Discussion knüpfen, wir sind gezwungen, die Thatsache für das gelten zu lassen, was sie an und für sich ist; Chlor und Mangan können sich in gewissen Verbindungen vertreten, ohne Aenderung der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 33, 179 u. 187.

Natur der Verbindung. Ich sehe nicht ein, warum ein ähnliches Verhalten für andere Körper, für Chlor und Wasserstoff z. B., für unmöglich gehalten werden soll, und gerade die Auffassung, so wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüssel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben" [1]).

An einer anderen Stelle sagt er: „Berzelius hat in der organischen Chemie schon vor vielen Jahren die Analogie zwischen den organischen und unorganischen Verbindungen geltend gemacht, er ist der Erste gewesen, der die organischen Säuren, den Aether etc., als Oxyde zusammengesetzter Radicale betrachtet hat; diese Ansicht war ein Leitstern in einem Labyrinth, in dem sich Niemand zurecht zu finden wusste. Wir können und dürfen diesen sicheren Führer nicht verlassen, in allen Fällen, wo er uns Licht giebt und Unbekanntes aufklärt; allein, wenn auch die organischen Verbindungen, in einer gewissen Richtung betrachtet, den unorganischen gleichen, so weichen sie in unzähligen anderen davon ab, sie besitzen Eigenthümlichkeiten, die wir gelten lassen müssen, weil wir sie nicht erklären können. Dieses Geltenlassen führt nun zu weiteren Ansichten, in ihm liegt von selbst die Fortbildung, die Erweiterung und Vervollkommnung unserer Begriffe. Bis zu einem bestimmten Punkte folgen wir also den Principien der unorganischen Chemie, aber über den Punkt hinaus, wo sie uns verlassen, wo sie, anstatt Verwickelungen zu lösen, Verwickelungen schaffen, über diesen Punkt hinaus bedürfen wir neuer Principien. Dies allein ist die Ursache der Differenz unserer Meinungen" [2]).

Auf der anderen Seite griff er Dumas an, welcher ihm zu weit ging, indem er die Ansicht aussprach, dass auch der Kohlenstoff dem Gesetz der Substitution unterliege. Walter hatte nämlich gefunden, dass Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfocamphersäure, $C_9H_{16}SO_6$, übergeht, und Dumas nahm an, dass dieselbe entstehe, indem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 31, 119. — [2]) Ibid. 32, 72.

ein Atom Kohlenstoff durch Schwefeldioxid ersetzt werde und ihre Constitution durch die Formel $C_9(SO_2)H_{16}O_4$ auszudrücken sei[1]). In den Annalen erschien 1840 ein angeblich aus Paris datirter Brief, in welchem der Schreiber mittheilt, dass es ihm gelungen sei, im essigsauren Mangan nicht nur den Wasserstoff und das Metall, sondern schliesslich auch den Sauerstoff und Kohlenstoff durch Chlor zu ersetzen. Obgleich das Endproduct so nur aus letzterem Elemente bestehe, habe es dennoch die Haupteigenschaften des ursprünglichen Salzes. Er fährt dann fort: „*Quoique je sache, que dans l'action décolorante du chlore il y a remplacement de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes, qu'on blanchit maintenant en Angleterre d'après des lois de substitutions conservent leur types, je crois néanmoins que la substitution du carbone par le chlore, atome pour atome, est une découverte qui m'appartient.*"

In einer Anmerkung wird noch hinzugefügt: „*Je viens d'apprendre qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très recherchées dans les hôpitaux et préférées à toutes autres pour bonnets de nuit, caleçons etc.*"

Als Verfasser dieses Briefes, welcher mit S. C. H. Windler unterzeichnet war[2]), wurde natürlich Liebig angesehen, welcher die Waffe der Satire so trefflich zu handhaben wusste. Erst viel später hat es sich herausgestellt, dass die Idee von seinem Freunde Wöhler ausging, welcher am 10. Februar 1840 an Berzelius schrieb: „Das chemische Getreibe und Geschwätze, das ewige Lied von den Substitutionen wird einem ganz zum Ekel. Und wie viel wird von den Angaben — — — — bloss errathen, bloss vermuthet und doch als Thatsache hingestellt sein. *J'ai découvert un des faits les plus éclatants de la chimie organique. J'ai vérifié la théorie des substitutions d'une manière extrêmement remarquable et parfaitement inattendue. C'est seulement dès à présent qu'on pourra apprécier*

---

[1]) Dumas kam übrigens nie wieder auf diesen Gegenstand zurück. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 33, 308.

la véritable valeur de cette théorie sublime et glorieuse. Voilà le fait inoui sans semblable dans l'histoire de la chimie."

Er berichtet nun weiter, dass er Chlor im Sonnenlicht in eine Lösung von Kupferacetat geleitet habe, wobei sich zunächst das Kupfersalz von Dumas' Chloressigsäure bildete, was zu erwarten war. Als er dasselbe dann in einem trockenen Chlorstrome erhitzte, wurde Sauerstoff frei, und es bildete sich eine gelbliche Masse, aus chloressigsaurem Chlorkupfer bestehend, welches durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor endlich, indem auch das Kupfer ersetzt wurde, in chloressigsaures Chlor überging, das in kleinen, prächtig goldgelben Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist aber nicht das Endglied der Reaction, da, wenn man ihre wässerige Lösung zwei Wochen lang weiter mit Chlor behandelt, sich Kohlensäure entwickelt, und wenn sie aufhört, man auf 2° abkühlt, sich Krystalle ausscheiden, die alle Eigenschaften des Chlorhydrats haben. „*Ainsi c'était la substitution la plus parfaite du monde, c'était de l'acétate cuivrique hydraté, dans lequel tous les éléments du sel étaient substitués par le chlore.* —. Doch genug des dummen Zeugs."

In einem späteren Briefe erklärt er, wie der Brief in die Annalen kam. Er kam nämlich auf den Einfall, den Spass auch Liebig mitzutheilen, und für ihn in Form eines aus Paris datirten Briefes abzuschreiben, ohne im Entferntesten daran zu denken, dass Liebig, welcher einige Aenderungen gemacht und neue Witze hinzugefügt habe, so toll sein würde, ihn drucken zu lassen[1]).

Die Thatsachen, welche die Richtigkeit des Substitutionsgesetzes bewiesen, so weit es die Vertretung von Wasserstoff betrifft, vermehrten sich jedoch von Tag zu Tage, und was noch wichtiger war, es gelang durch umgekehrte Substitution, die erhaltenen Producte wieder in die Muttersubstanz zurückzuführen. Melsens zeigte 1842, dass durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf eine wässerige Lösung von Trichloressig-

---

[1]) Bruchstücke aus den Briefen Wöhler's an Berzelius. Berlin 1884.

säure deren Chlor vollständig ersetzt wird und sich Essigsäure bildet [1]).

Diese und ähnliche Beobachtungen hatten wenig Einfluss auf Berzelius, welcher sagt: „Wenn wir uns die Zersetzung der Essigsäure durch Chlor zu Chlorkohlenoxalsäure ins Gedächtniss zurückrufen, so bietet sich eine andere Ansicht über die Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling C_2H_3 ist, wie der Paarling in der Chlorkohlenoxalsäure C_2Cl_3 ist; demzufolge würde die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings C_2H_3 in C_2Cl_3 bestehen“ [2]). Er gab demnach der Essigsäure die Formel $C_2H_3 + C_2O_3 + HO$. In ähnlicher Weise fasste er andere, der Substitution fähige Verbindungen auf; alle enthalten einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Paarling [3]), und nur in diesem kann letzteres Element durch Chlor u. s. w. ersetzt werden.

Im Jahre 1845 entdeckte Hofmann die gechlorten und gebromten Aniline, welche, wie Anilin selbst, basische Eigenschaften haben, die aber um so schwächer werden, je mehr Wasserstoff ersetzt ist. Er sagt, dass aus seinen Beobachtungen es unzweifelhaft erscheine, dass Chlor oder Brom die Rolle von Wasserstoff in organischen Verbindungen übernehmen könne, dieselben jedoch ihren elektronegativen Charakter in die neuen Verbindungen mit hineinnehmen und derselbe sich der Verbindung selbst in dem Verhältnisse mehr aufdrücke, als sich die Anzahl der durch die Halogene vertretenen Wasserstoffatome vermehrte. Liebig fügt als Anmerkung

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 10, 233. — [2]) Lehrb., 5. Aufl., S. 460 u. 709. Diese Auffassung wurde nie allgemein angenommen und später ganz aufgegeben, bis sie in erneuter und verbesserter Gestalt wieder ins Leben trat. Wir geben jetzt der Essigsäure die Formel $CH_3.CO_2H$ oder betrachten sie als eine Zusammenkettung von Methyl mit Carboxyl oder einem halben Molekül Oxalsäure. Dieses Beispiel zeigt, wie die Chemie sich dialektisch entwickelt. — [3]) Dieser Ausdruck wurde zuerst von Gerhardt benutzt, aber in einem verschiedenen Sinne, wie später gezeigt wird.

hinzu: „Der Verfasser scheint mir durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, dass der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie die elektrochemische Theorie voraussetzt, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von ihrer Lagerungsweise bedingt ist“ [1]).

Berzelius erwiderte darauf, alle organischen Basen seien gepaarte Ammoniake; Anilin wäre $C_{12}H_4, NH_3$ und Chloranilin $C_{12}H_3Cl, NH_3$; beide enthielten Ammoniak als basischen Bestandtheil, die Zusammensetzung des Paarlings sei gleichgültig.

Hiermit war die Substitutionstheorie angenommen; die Freude über die Entdeckung des Paarlings liess vergessen, dass man Laurent's Ansicht, Chlor könne Wasserstoff ersetzen und dessen Functionen übernehmen, hatte bekämpfen wollen. Was früher widersinnig erschien, wurde nun „überraschend klar und einfach“. Berzelius' Widerspruch gegen die Substitutionstheorie erlahmte nun; aber er blieb der elektrochemischen Theorie treu bis an sein Lebensende. Als er sie 1827 in seinem Lehrbuch entwickelte, sagte er prophetisch:

„Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit; sie verbirgt die schwächeren Theile davon und macht uns unfähig, die Beweise dagegen anzunehmen.“

In diesem Falle war Berzelius 1845; seine Formeln wurden immer verwickelter, da er, um seine Theorie aufrecht zu halten, fortwährend äusserst hypothetische Radicale zu erfinden hatte, und nach seinem Tode 1848 hatten seine Anhänger die grösste Mühe, aus seinen Paarlingen wieder Radicale zu construiren [2]).

Unterdessen hatte die Radicaltheorie grosse Fortschritte gemacht. Bunsen zeigte in seinen classischen Untersuchungen über die Kakodylverbindungen, dass dieselben das Radical

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 53, 1. — [2]) Kekulé, Lehrb. 1, 75.

As C_2H_6 enthalten, welches ganz die Eigenschaften eines Metalles hat und im freien Zustande existiren kann. Mit Recht sagt er, dass es bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines einfachen elektropositiven Elementes spielt, dass es ein wahres organisches Element ist[1]).

Von 1848 an gelang es Kolbe und Frankland, eine Reihe von Kohlenwasserstoffen darzustellen, welche ihrer Bildungsweise und empirischen Formel nach als die freien Alkoholradicale aufgefasst wurden.

Döbereiner hatte vorher schon gefunden, dass oxalsaures Ammoniak beim Erhitzen in Wasser und Cyan zerfällt, während das ameisensaure Ammoniak dabei Blausäure liefert, die beim Erhitzen mit Kalilauge wieder in Ameisensäure übergeht, welche nach Kolbe und Frankland mit Wasserstoff gepaarte Oxalsäure ist, während die Essigsäure und ihre Homologen an der Stelle des Wasserstoffs Alkoholradicale enthalten. Wenn diese Hypothese richtig ist, so muss sich beim Erhitzen von Cyanmethyl mit Kali Essigsäure bilden, was der Versuch bestätigte, und in ähnlicher Weise stellten sie andere fette Säuren aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale dar[2]).

Kolbe versuchte nun zunächst, die Essigsäure durch den galvanischen Strom zu zersetzen, und erwartete, dass dabei am positiven Pol sich Kohlensäure als Oxydationsproduct der Oxalsäure und am negativen eine Verbindung von Wasserstoff mit Methyl, nämlich Grubengas, entwickeln würde. „Die vermuthete Zersetzung ist, wie sich aus den nachstehenden Versuchen ergiebt, zwar nicht genau in dem ausgesprochenen Sinne erfolgt, aber die Resultate sind darum nicht minder interessant und dürften eine noch grössere Beachtung verdienen, da sie uns die Aussicht eröffnen, durch die elektrolytischen Zersetzungen organischer Verbindungen über ihre chemische Constitution wichtige Aufschlüsse zu erhalten.“

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **42**, 27. — [2]) Ibid. **65**, 288.

Als Producte der Zersetzung erhielt er am negativen Pol nur Wasserstoff, am positiven Pol aber ein Gemisch von Kohlensäure und einem Gase von der Zusammensetzung des Methyls, welche sich nach ihm durch Einwirkung des Sauerstoffs auf die Methyloxalsäure bilden [1]).

Liebig hatte schon vermuthet, dass man durch Einwirkung von Kalium auf die Jodide der Alkoholradicale die freien Radicale erhalten würde. Indem Frankland Zink anwandte, erhielt er dieselben und entdeckte zugleich die so wichtigen Verbindungen derselben mit Zink.

Von den Anhängern der Radicaltheorie wurden diese Entdeckungen mit natürlich grosser Freude begrüsst, und obgleich sich später herausstellte, dass diese Kohlenwasserstoffe nicht die freien Radicale sind, hat ihre weitere Untersuchung zur Entwickelung der organischen Chemie viel beigetragen.

Die schon früher aufgeworfene Frage, ob ein Radical Sauerstoff enthalten könne, gegen welche Ansicht sich Berzelius entschieden ausgesprochen hatte, wurde damals noch immer besprochen. Berzelius sagte 1843, eine solche Annahme sei ebenso unzulässig als die, schweflige Säure als das Radical der Schwefelsäure, oder Manganperoxid als das der Mangansäure anzunehmen. „Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt in dem Begriff des Wortes Radical, dass es den Körper bedeutet, welcher in dem Oxid mit Sauerstoff verbunden ist.“

Die Einführung der Substitutionstheorie in die Radicaltheorie führte zur Annahme substituirter Radicale. Wenn Chlor den Wasserstoff ersetzen kann, ohne die chemischen Eigenschaften einer Verbindung wesentlich zu ändern, warum sollte Sauerstoff dieses nicht thun können? Der Radicaltheorie fehlte es nie an Hypothesen, und einige ihrer Anhänger gingen so weit, anzunehmen, dass, wenn Chlor an die Stelle von Wasserstoff trete, oder umgekehrt, ihre elektrochemischen Eigenschaften, oder wenigstens die des einen, sich änderten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 69, 279.

Die weitere Ausbildung der Substitutionslehre und der Typentheorie führte dazu, schärfer als bisher festzustellen, was ein Substitutionsproduct ist, und zu einer klareren Vorstellung der Ausdrücke: Aequivalent, Atom und Molekül zu kommen.

Zum letzteren führte zunächst die Theorie der mehrbasischen Säuren. Die dualistische Theorie betrachtete die Salze als Verbindung eines basischen Oxides mit einer Säure oder saurem Oxid, welches sich auch mit Wasser zu einem Säurehydrat vereinigt, und dieses kann sich wieder mit einem neutralen Salze zu einem sauren Salz verbinden. Man schrieb daher damals in Aequivalentformeln:

Schwefelsäurehydrat	$HO \,.\, SO_3$
Neutrales schwefelsaures Kali . .	$KO \,.\, SO_3$
Saures schwefelsaures Kali . . .	$KO \,.\, SO_3 + HO \,.\, SO_3$.

Die durch die Formel dargestellte Menge eines sauren Salzes enthielt folglich zweimal so viel Säure als die des neutralen Salzes. Eine Ausnahme machte man aber bei den Salzen der Phosphorsäure und Citronensäure, welche als dreibasische betrachtet wurden, da ihre Formeln nicht durch drei theilbar sind:

Phorsphorsäure	Saure Salze		Neutrale Salze
$PO_5 . 3HO$,	$PO_5 . 2HO . NaO$,	$PO_5 . HO . 2NaO$,	$PO_5 . 3NaO$
Citronensäure			
$C_{12}H_5O_{11} . 3HO$,	$C_{12}H_5O_{11} . 2HO . NaO$,	$C_{12}H_5O_{11} . HO . 2NaO$,	$C_{12}H_5O_{11} . 3NaO$

Für Berzelius war der einzige Grund, eine Säure für mehrbasisch zu betrachten, wenn ihre Formel nicht theilbar war. Nachdem aber Graham die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure untersucht hatte, veröffentlichte Liebig seine berühmte Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren und entwickelte darin seine Theorie der mehrbasischen Säuren. Er zeigte, dass viele organische Säuren

sich der Phosphorsäure und der Citronensäure insofern analog verhalten, als ein Aequivalent eins und zwei, oder auch eins, zwei und drei einer Base sättigen kann. Solche Säuren sah er als mehrbasische an, auch wenn ihre Formeln theilbar waren; aber eine mehrbasische Säure muss noch eine andere Bedingung erfüllen; sie muss fähig sein, Salze mit verschiedenen Basen zu bilden. Darauf bezüglich sagt er: „Ich betrachte diesen Charakter als entscheidend für die Constitution aller Säuren, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden.“ Wenn man nämlich saures phosphorsaures Natron, $PO_5 . HO . 2 NaO$, mit Kali versetzt, erhält man phosphorsaures Kalinatron, $PO_5 . KO . 2 NaO$.

Als einbasisch wurden damals Schwefelsäure und Weinsäure, $C_4 H_2 O_5 . HO$, angesehen. Beide bilden saure Salze; wenn man aber saures schwefelsaures Kali mit Natron sättigt, so theilt sich das Salz in neutrales schwefelsaures Kali und in Glaubersalz, welche beide getrennt von einander krystallisiren. Folglich ist, nach Liebig, die Schwefelsäure einbasisch, die Weinsäure verhält sich ganz verschieden. Sättigt man nämlich das saure weinsaure Kali mit irgend einer Base, so trennt es sich nicht in zwei neutrale Salze, sondern die zugesetzte andere Base nimmt ganz einfach die Stelle des zweiten Atoms Kali ein, mit dem sich das neutrale weinsaure Kali gebildet haben würde. Liebig verdoppelt demnach die Formel der zweibasischen Weinsäure und die der neutralen Salze mit derselben Base:

Weinsäure	$C_8 H_4 O_{10} . 2 HO$
Saures weinsaures Kali	$C_8 H_4 O_{10} . KO . HO$
Neutrales weinsaures Kali	$C_8 H_4 O_{10} . 2 KO$
Seignette-Salz	$C_8 H_4 O_{10} . NaO . KO$
Ammoniakweinstein	$C_8 H_4 O_{10} . NH_4 O . KO$.

In ähnlicher Weise ermittelte er die Constitution anderer Säuren [1]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 26, 113.

In derselben Abhandlung bespricht er auch die Frage, ob man die Oxysäuren und ihre Salze als Verbindungen einer wasserfreien Säure oder eines sauren Oxides mit Wasser oder einem basischen Oxid aufzufassen habe, oder ob die Ansichten Dulong's und Davy's nicht richtiger seien, nach welchen alle Säuren und Salze als nähere Bestandtheile Wasserstoff oder ein Metall in Verbindung mit einem Element oder einer Atomgruppe enthalten. Letztere Hypothese reisse die von Berzelius aufgestellte Schranke zwischen Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren, Haloïdsalzen und Amphidsalzen nieder. Säuren seien demnach gewisse Wasserstoffverbindungen, in denen Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden könne, wodurch Salze entstehen.

„Diejenigen Körper, die wir gegenwärtig wasserfreie Säuren nennen, erhalten ihre Eigenschaft, mit Metalloxyden Salze zu bilden, meistens erst beim Hinzubringen von Wasser, oder es sind Verbindungen, welche bei höheren Temperaturen die Oxyde zerlegen.“

„Beim Zusammenbringen einer Säure mit einem Metalloxyd wird der Wasserstoff in den meisten Fällen abgeschieden in der Form von Wasser, für die Constitution ist es völlig gleichgültig, auf welche Weise man sich das Auftreten dieses Wassers denkt, in vielen mag es auf Kosten der Elemente der Säure entstehen, wir wissen es nicht.“

„Wir wissen nur, dass ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kein Salz gebildet werden kann und dass die Constitution analog ist den Wasserstoffverbindungen, die wir Säuren nennen.“

Er zeigt dann, dass viele organische Säuren als Wasserstoffsäuren aufzufassen seien, man aber diese Ansicht nicht auf die unorganischen Oxysäuren übertragen könne, weil sich eine Menge hypothetischer, nicht darstellbarer Radicale voraussetze, und fährt fort: „Dieser Einwurf bedeutet wenig in der organischen Chemie, alle organischen Säuren sind, bis auf zwei oder drei Ausnahmen, ebenso hypothetische Körper, sie sind so unbekannt, als wie die Radicale, zu denen

Davy's Ansicht führt; wasserfreie Oxalsäure, Essigsäure etc. sind nur Vorstellungen, die sogenannten wasserfreien organischen Säuren haben ihre Sättigungscapacität verloren."

Zum Schluss sagt er, dass die Auffassung organischer Säuren als Wasserstoffsäuren ihn zur Aufklärung ihrer Constitution geführt habe und fügt bei: „Man hat Ursache zu fragen, ist die Ansicht wahr, weil sie zu Entdeckungen führen kann? Diese Frage ist schwer zu beantworten, man darf sich bei der Prüfung und Anwendung der neuen Theorie von diesen Resultaten nicht bestechen lassen. Jede Ansicht führt zur Anregung, sie zu prüfen, zu bestätigen, sie führt zu Versuchen, zu Arbeiten. Wenn man aber arbeitet, so ist man stets sicher, Entdeckungen zu machen, gleichgültig, von wo man ausgeht."

Die Theorie der Wasserstoffsäure verdrängte vorläufig nicht die ältere; sie tauchte aber später wieder in verjüngter Gestalt auf.

Die Theorie der mehrbasischen Säuren wurde von Gerhardt und Laurent weiter entwickelt. Beide Forscher, deren Namen in der Geschichte unserer Wissenschaft stets vereint bleiben werden, strebten mit unerschütterlicher Ausdauer einem Ziele zu: die von ihnen als unrichtig erkannten Vorstellungen über die Constitution chemischer Verbindungen zu beseitigen, und mehr den Thatsachen entsprechende an ihre Stelle zu setzen. Ihre geistreichen Speculationen über die relative Grösse der Atome und Moleküle haben diese Begriffe scharf festgestellt, und fast alle die von ihnen vorgebrachten Argumente sind noch heute gültig. Zum Aufbau unseres jetzigen chemischen Systems haben sie das Meiste beigetragen, indem sie Liebig's Ansichten weiter entwickelten und folgerichtig durchführten.

Nach Gerhardt muss man eine Säure als zweibasisch betrachten, wenn sie mit irgend welchen Basen saure Salze und Doppelsalze bildet, oder zwei oder mehr Wasserstoffatome enthält, welche durch Metalle ersetzt werden können. Als besonders bezeichnend ist, dass sie verschiedene Aether bildet,

oder die Wasserstoffatome, eines nach dem anderen, durch Alkoholradicale vertreten werden können.

Laurent fügte dem noch hinzu, dass eine mehrbasische Säure auch zwei oder mehr Amidoverbindungen liefere.

Sie schrieben die Formeln aller Salze und Aether als auf denselben Typus wie die Säure bezogen. Bei Anwendung der alten Aequivalentgewichte stellten sie folgende Formeln auf:

Schwefelsäure	$H_2 S_2 O_8$
Neutrales Kaliumsalz	$K_2 S_2 O_8$
Saures Kaliumsalz	$KHS_2 O_8$
Neutraler Aether	$(C_4 H_5)_2 S_2 O_8$
Aethylschwefelsäure	$(C_4 H_5) H S_2 O_8$.

Wir finden hier einen der ersten Versuche, das relative Gewicht verschiedener Moleküle durch gleichförmige Deutung ähnlicher chemischer Vorgänge festzustellen, welches Verfahren von Laurent gewöhnlich benutzt wurde. So zeigte er, dass das Chlormolekül aus zwei Atomen bestehen muss, da bei seiner Einwirkung auf organische Verbindungen stets 2, 4, 6 u. s. w. und nie 1, 3, 5 u. s. w. Atome ins Spiel kommen. Zu demselben Schluss kam er durch Vergleichung der Wirkung des Chlors mit der organischer Chloride, wie Cyanchlorid oder Benzoylchlorid und anderen, die unter gewissen Bedingungen völlig analoge Metamorphosen erleiden, welche zeigen, dass, wenn die Moleküle dieser Chloride sich in zwei Theile spalten lassen, dieses auch für das des Chlors der Fall sein muss.

Gerhardt dagegen ging von Avogadro's Hypothese aus, nach welcher gleiche Raumtheile verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter demselben Druck die gleiche Zahl von Molekülen enthalten. Da man so die Molekulargewichte gasförmiger oder leicht flüchtiger Körper einfach bestimmen kann, so lassen sich auch die Atomgewichte feststellen, wenn man als Molekül die kleinste Menge eines Elementes oder einer Verbindung, welche im freien Zustande besteht, definirt, und als Atom die kleinste Menge eines Ele-

mentes, die in einem Molekül enthalten ist. Indem er sich ferner, wie Laurent, auf chemische Analogien stützte, kam er dazu, die bisher gebräuchlichen Atomgewichte für Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff u. s. w. zu verdoppeln und nachzuweisen, dass auch die Moleküle des Wasserstoffs, Sauerstoffs und anderer Elemente aus zwei Atomen bestehen.

Die Wirksamkeit dieser zwei Männer fand aber während ihrer Lebzeit so wenig Anerkennung, dass es Gerhardt, nach Laurent's Tode, noch gerade vergönnt war zu sehen, wie die von ihm vertretene Richtung zu allgemeiner Geltung kam.

Als Gerhardt zuerst vorschlug, die bis dahin gewöhnlich gebräuchlichen Atomgewichte, oder vielmehr Aequivalentgewichte, des Sauerstoffs, Schwefels und Kohlenstoffs zu verdoppeln, fand Berzelius diesen Vorschlag so widersinnig, dass er es nicht für nöthig hielt, ihn in seinem Jahresbericht zu erwähnen.

Um ihren theoretischen Ansichten eine sichere Grundlage zu geben, führten Laurent und Gerhardt wichtige Untersuchungen aus; aber ihre Leistungen fanden wenig Anerkennung, wenn sie richtig waren, und wenn sie sich geirrt hatten, wurden sie hart beurtheilt. Allerdings stellten sie, bei ihrer grossen Begabung für die Auffassung von Thatsachen unter einem allgemeinen Gesichtspunkt, häufig Behauptungen auf, welche mehr auf theoretischen Gründen, als auf experimentellen Beobachtungen beruhten, und ihre Ansichten wurden als unwissenschaftlich und verworren zurückgewiesen. Liebig[1]) besonders griff sie scharf an; aber rücksichtslos behandelt, gingen sie, von der Richtigkeit ihrer Ansichten überzeugt, auch rücksichtslos vor, und der herausfordernde Ton, mit dem sie das von ihnen als richtig Erkannte dem, was Andere als begründet oder zulässig hielten, entgegenstellten, verletzte und trug viel dazu bei, dass ihnen eine Behandlung zu Theil wurde, an welche zurückzudenken peinlich ist[2]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 57, 93, 388; 58, 227. — [2]) Kopp, Entw. Chem. neu. Zeit. 628.

Um die Chemie rein von allen Fictionen zu erhalten, bedienten sie sich zunächst nur empirischer Formeln, oder solcher, welche einfach die Zusammensetzung des Moleküls angaben; denn nach Laurent's Ansicht hatten die Anhänger der Radicaltheorie die Chemie zu der Wissenschaft von den Körpern gemacht, welche nicht existiren, und den von Liebig gegen die Substitutionstheorie ergossenen Spott vergalt er mit der Ankündigung, dass er ein neues Radical entdeckt habe, das Eurhyzen (ἐυ, schön, ῥίζα, Wurzel), welches alle Functionen eines solchen ausübe und doch nichts weiter als Wasserstoffperoxid sei.

Wenn wir jetzt auf diese Streitfragen zurückblicken, so kommt uns Vieles ganz fremdartig vor. Berzelius glaubte die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale dadurch verspotten zu können, dass er sagte, man könne ebenso gut das Schwefeldioxid als das Radical der Schwefelsäure ansehen. Heut zu Tage thun wir es und betrachten diese Säure als eine Verbindung von Schwefeldioxid (Sulfuryl) mit zwei Halbmolekülen Wasserstoffperoxid (Hydroxyl); denn diese Atomgruppen erfüllen die Bedingungen, welche Liebig als maassgebend für ein zusammengesetztes Radical bezeichnete.

Die Anwendung empirischer oder unitarischer Formeln, wie sie im Gegensatz zu den dualistischen genannt wurden, war ein Fortschritt, da jetzt auch jede aus mehr als zwei Elementen bestehende Verbindung als ein chemisches Ganzes und nicht als aus mehreren Bestandtheilen zusammengesetzt betrachtet wurde, von welchen jeder eine geschlossene Atomgruppe bildet. Sie führte dazu, das Gemeinsame analoger Verbindungen und ihrer Veränderungen klar hervortreten zu lassen, und die Thatsachen direct mit einander zu vergleichen, statt sie durch das trügerische Glück angeerbter Hypothesen zu betrachten [1]).

Gewisse Gruppen von Verbindungen liessen sich unter einen Gesichtspunkt bringen und ihre Zusammensetzung durch

---

[1]) Kekulé, Lehrb. 1, 84.

eine allgemeine Formel, $C_m H_n O_o$, ausdrücken, vermittelst der man die chemischen Veränderungen, welche die Glieder einer solchen Gruppe unterziehen, durch allgemeine schematische Gleichungen darstellen konnte. Gerhardt und Laurent wurden deshalb verhöhnt; man warf ihnen vor, sie trieben chemische Algebra.

Der Gebrauch unitarischer Formeln zeigte jedoch bald, dass man durch sie die Beziehungen verschiedener Verbindungen unter einander nicht so klar darstellen konnte, als durch die hypothethischen der Radicaltheorie. Laurent und Gerhardt bedienten sich daher zunächst sogenannter synoptischer Formeln, in welchen die bei einer Anzahl chemischer Metamorphosen zusammenbleibende Atomgruppe von den übrigen Bestandtheilen getrennt geschrieben, oder auch wohl durch ein besonderes Zeichen ausgedrückt wurde, wobei sie sich bald an die Kerntheorie und bald an die Radicaltheorie anschlossen, ohne damit etwas Anderes zu bezwecken, als die gegenseitigen Beziehungen der Körper möglichst klar hervortreten zu lassen.

IV.

Aufnahme der Radicale in die Typen. — Liebig's Ansichten über Radicale. — Theorie der Reste. — Entdeckung der zusammengesetzten Ammoniake durch Wurtz und Hofmann. — Williamson's Wassertypus. — Gerhardt's Typentheorie. — Condensirte Typen. — Gepaarte Verbindungen. — Anfang der Theorie des chemischen Werthes.

Der nächste grosse Fortschritt war die Aufnahme der Radicale in die Typen, welche allmälig zu einer Verschmelzung beider Theorien führte. Dumas hatte schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass Wasserstoff nicht nur durch Elemente, wie Chlor, sondern auch durch gewisse Atomgruppen, wie NO_2, vertreten werden könne, und dass man solche als zusammengesetzte Radicale bezeichnen könne. Gerhardt nahm diese Ansicht 1839 wieder auf, aber nicht ganz im Sinne der Radicaltheorie, nach welcher die Radicale unter sich abgeschlossene Atomgruppen sind und nähere Bestandtheile einer Verbindung bilden. Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass Liebig schon 1835 sagte: „Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben wird“ [1]). Im folgenden Jahre entwickelte er seine Ansichten ausführlicher: „Die Idee von unveränderlichen Radicalen ist neuerdings in der organischen Chemie herrschend geworden, ich habe an einem anderen Orte schon ausgesprochen, dass wir sie nicht ausschliesslich

---

[1]) Ann. Pharm. 14, 166.

bei allen organischen Verbindungen in Anwendung bringen dürfen; denn so gewiss es auch ist, dass wir nie Schwefelsäure oder Phosphorsäure aus einer Materie darstellen werden, die keinen Schwefel oder Phosphor enthält, für ebenso ausgemacht halte ich es, dass die einseitige Vorherbildung eines organischen Radicals keine Bedingung ist zur Hervorbringung von Pflanzensäuren. Wir sehen Ameisensäure und Essigsäure unter den mannigfaltigsten Verhältnissen entstehen, welche, an und für sich betrachtet, die Idee eines Radicals gänzlich ausschliessen. So glaube ich nun, dass Benzoësäure entstehen kann, ohne dass das Benzoyl, als Radical, der höheren Oxydationsstufe vorausgeht. Aber sind die Bestandtheile einmal zu einer Verbindung zusammengetreten, so müssen wir annehmen, dass ihre Elemente auf eine und dieselbe Art geordnet sind, auf welche Weise sie auch entstanden sein mag. Wir werden nie in den Fall kommen, anzunehmen, dass Kohlenoxyd entschieden saure Eigenschaften durch seine Verbindung mit Wasser erhält und doch entsteht aus beiden eine der stärksten Säuren; unmöglich kann aber das Wasser in der Ameisensäure als solches enthalten sein. In diesem Sinne werden wir immer Radicale von Ameisensäure, von Essigsäure, von Benozësäure haben, und wenn wir eine Theorie des Essigbildungsprocesses aus *Alkohol* oder von der Entstehung der Benzoësäure aus dem *Bittermandelöl* aufstellen wollen, so muss jede andere Ansicht ausgeschlossen werden, wenn sie nicht vom Aldehyd bei der ersteren oder dem Benzoyl bei der anderen ausgeht“ [1]).

Im Jahre 1839 bespricht er die Frage, welche damals noch nicht erledigt war, ob Aether das Oxyd des Aethyls oder eine Verbindung von ölbildendem Gas mit Wasser sei, wie Dumas und Boullay angenommen hatten, welche zeigten, dass diese Hypothese die Abkömmlinge des Weingeistes den Verbindungen des Ammoniaks an die Seite stelle (S. 15). Liebig sagt darüber: „Vergleicht man nach dem gegenwärtigen Stand-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 18, 323.

punkte der Wissenschaft die Ammoniakverbindungen mit den Aetherverbindungen, so bemerkt man leicht, dass die sich entgegenstehenden Ansichten im Grunde die nämlichen waren; man bekämpfte sich gegenseitig, weil man über die Interpretation der Erscheinungen nicht einig war. Die Aether- und Ammoniakverbindungen nehmen nämlich einerlei Form an, wenn das *Amid* als das unveränderliche Radical der Ammoniakverbindungen und das *Acetyl* als der Ausgangspunkt der Aetherverbindungen angesehen wird.“

Die Verbindungen beider trennen sich nur in sofern, als man dem Acetyl die Fähigkeit zuschreiben muss, Säuren zu bilden, eine Fähigkeit, welche das Amid nicht besitzt. Bezeichnet man mit Ad die Verbindung N_2H_4 = Amid und mit Ac die Verbindung C_4H_6 = Acetyl, so haben wir:

Acetylverbindungen:

$Ac = C_4H_6$	= Acetyl
AcH_2	= ölbildendes Gas
AcH_4	= Aethyl
AcH_4O	= Aether
AcH_4Cl_2	= Aethylchlorür
AcH_4O + 1 Atom Säure	= Aethyloxydsalze.

Amidverbindungen:

$Ad = N_2H_4$	= Amid
AdH_2	= Ammoniak
AdH_4	= Ammonium
AdH_4O	= Ammoniumoxyd
AdH_4Cl_2	= Salmiak
AdH_4O + 1 Atom Säure	= Ammoniumoxydsalze.“

Er giebt noch eine Anzahl anderer Beispiele, wie:

Acetylchlorid	$AcCl_2$
Essigsäure	$AcO + O_2$
Essigsäurehydrat	$AcO + O_2 + H_2O$.

Zum Schluss sagt er: „Die obigen Formeln bedürfen keiner Erläuterung; sie sind entwickelt worden, um die ausser-

ordentliche Aehnlichkeit der Ammoniak- und Aetherverbindungen zu zeigen und die Ursache anzudeuten, warum das ölbildende Gas als das erste Glied der Aetherverbindungen von vielen Chemikern betrachtet wurde. Beide früher entgegenstehende Theorien haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkt einerlei Grundlage und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder anderen Ansicht ist damit von selbst erledigt" [1]).

In demselben Jahre veröffentlichte Gerhardt seine Ansichten über den Vorgang, welcher stattfindet, wenn ein Element durch eine Atomgruppe vertreten wird. Er betrachtete denselben nicht als eine Substitution, sondern als eine Vereinigung zweier Reste zu einer einheitlichen und nicht gegliederten, binären Verbindung. Atomgruppen, welche als Radicale aufgefasst wurden, nannte er daher „*le reste*" oder „*le restant*" und später entwickelte er seine „*théorie des résidus*", nach welcher ein solcher Rest zwar die Zusammensetzung eines sogenannten zusammengesetzten Radicals haben könne, aber nicht als solches in einer Verbindung enthalten sei. So fasste die Radicaltheorie das Aethylnitrat als salpetersaures Aethyloxyd auf und schrieb seine Formel mit Aequivalentgewichten C_4H_5O, NO_5. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist:

$$C_2H_6O + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O.$$

Nach Gerhardt besteht der Vorgang demnach darin, dass die eine Verbindung ein Atom Wasserstoff und die andere den Rest OH abgiebt, welche sich zu Wasser vereinigen, während die zwei anderen Reste das einheitliche Aethylnitrat bilden.

Benzoylchlorid wird von Ammoniak in Benzamid verwandelt, was Gerhardt in folgender Weise darstellt:

$$Cl(C_7H_5O) + NH_3 = NH_2(C_7H_5O) + ClH.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 30, 138.

Erhitzt man Benzamid mit Kali, so bildet sich Kaliumbenzoat:

$$NH_2(C_7H_5O) + KOH = KO(C_7H_5O) + NH_3.$$

Jedes Molekül spaltet sich in zwei Theile und die Reste vereinigen sich in der Art, dass eine wechselseitige Zersetzung oder ein doppelter Austausch stattfindet. Die meisten, selbst einfachsten chemischen Vorgänge sind als solche Doppeltzersetzungen aufzufassen, wie die Bildung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff, wobei jedes Molekül sich in zwei Theile spaltet und diese Reste sich erst dann verbinden.

Er sagt: „*J'appelle radicaux on résidus les éléments de tout corps qui peuvent être ainsi transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition, ou qui y ont été introduits par une semblable réaction. Ainsi le chlorure de benzoïle, l'acide benzoïque, la benzamide, renferment le radical C_7H_5O (benzoïle); l'ammoniaque, l'eau, la potasse, renferment le radical H (hydrogène).*"

Nachdem er dieses noch weiter ausgeführt hat, fügt er hinzu: „*On voit, d'après cela, que, contrairement à la plupart des chimistes, je prends l'expression de radical dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé.*"

Er macht deshalb einen Unterschied zwischen dem Radical Wasserstoff und dem Gas Wasserstoff, zwischen dem Radical Chlor und dem Gas Chlor. Diese Elemente werden im freien Zustande durch Doppeltzersetzungen erhalten und können sich wieder an solchen betheiligen, gerade wie Benzoylwasserstoff oder Benzoylchlorid [1]).

Seine Auffassung der Radicale verdrängte bald die ältere Anschauungsweise, und ihre Aufnahme in die Typentheorie brachte die Verschmelzung beider Theorien zu Wege.

Dieselbe wurde eingeleitet durch Entdeckung der zusammengesetzten Ammoniake, welche von Wurtz 1849 gemacht wurde [2]). Die Existenz solcher Verbindungen hatte

---

1) Traité chim. organ. 4, 568. — 2) Ann. Chem. Pharm. 71, 330.

Liebig mit seinem wunderbaren Scharfblick vorausgesehen. Er sagte: „Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von zweibasischen Säuren zu vertreten durch ein Aequivalent Amid, so würden wir, ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden.“ In einer Formel ausgedrückt, würde also eine Verbindung $C_2H_5 + NH_2 = Ae + Ad$ basische Eigenschaften besitzen [1]). Wurtz nahm diese Formel für das von ihm entdeckte *éthyliaque* an, welcher Name später von Hofmann in Aethylamin (Aethylammoniak) umgeändert wurde. In derselben Weise fasste Liebig das Anilin als die Amidverbindung eines dem Aethyl ähnlichen Radicals, C_6H_5, auf, während nach Berzelius alle diese Basen gepaarte Ammoniake sind.

Hofmann fand dann eine andere Methode zur Darstellung der von Wurtz erhaltenen Basen und zeigte durch eine Reihe umfassender Versuche, dass in diesen, sowie auch im Anilin zwei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden können, und man diese Verbindungen auf den Typus Ammoniak beziehen muss, wie folgende Formeln zeigen [2]):

Aethylamin	Diäthylamin	Triäthylamin
$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$
Anilin	**Aethylanilin**	**Diäthylanilin**
$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$

Williamson zeigte dann, dass man in analoger Weise die Alkohole und ihre Aether auf den Typus Wasser beziehen muss. Ersetzen wir in einem Molekül des letzteren ein Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical, so erhalten wir einen Alkohol, in welchem wir das zweite Wasserstoffatom ersetzen können, wodurch ein Aether entsteht. Er giebt folgende Formeln:

---

[1]) Handwörterb. 1, 699. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 73, 91; 74, 1.

Methylalkohol	Aethylalkohol	Amylalkohol
$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O.$

Indem er in diesen dann Alkoholradicale an die Stelle des Wasserstoffs einführte, stellte er folgende Aether dar:

$$\left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O.$$

Er zeigte dabei, was von Bedeutung ist, dass man bei der Darstellung des ersteren vom Methylalkohol oder vom Aethylalkohol, und bei der des letzteren vom Amylalkohol oder Aethylalkohol ausgehen kann [1]).

Ferner wies er darauf hin, dass die Essigsäure, welche entsteht, indem man im gewöhnlichen Alkohol ein Drittel des Wasserstoffs durch Sauerstoff ersetzt, eine dem Alkohol ähnliche Constitution haben muss. Dass hierbei eine Säure entsteht, ist leicht erklärlich; denn wir kennen eine Menge Beispiele, welche zeigen, dass, wenn Wasserstoff durch ein elektronegatives Element oder Radical vertreten wird, der saure Charakter einer Verbindung zunimmt oder der basische abgeschwächt wird. Phenylalkohol (Phenol), C_6H_6O, ist eine schwache Säure; ersetzen wir aber darin Wasserstoff durch Untersalpetersäure (Nitroxyl), so erhalten wir stärkere und stärkere Säuren bis zur Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsäure), $C_6H_3(NO_2)_3O$. Wie Hofmann gezeigt hat, werden die basischen Eigenschaften des Anilins durch Eintritt von Chlor abgeschwächt, bis sie im Trichloranilin ganz verschwinden. Da Berzelius in der Essigsäure das Radical Acetyl, C_2H_3, angenommen hatte, so schlägt Williamson für das aus Aethyl durch Sauerstoffsubstitution erhaltene C_2H_3O den Namen Oxygen-äthyl oder Othyl vor [2]). Zugleich bemerkt er, dass, wenn man in der Essigsäure den Wasserstoff des Wasserrestes durch Othyl ersetze, man eine Verbindung erhalten würde, welche zu ersteren in derselben Beziehung stände, wie Aether zu Alkohol:

---

[1]) Brit. Assoc. Rep. 1850, 55; Quarterly Journ. Chem. Soc. 4, 106. — [2]) Ibid. 4, 229, 351.

Essigsäurehydrat	Wasserfreie Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$

Die wasserfreien Säuren wurden dann von Gerhardt entdeckt[1]) und später Anhydride genannt[2]). Er erhielt sie in ähnlicher Weise, wie Williamson die Aether darstellte.

Von nun an bemühte man sich, auch andere organische Verbindungen in ähnlicher Weise aufzufassen, und so entstanden die Ansichten, aus welchen Gerhardt sein Typensystem entwickelte. Nach demselben lassen sich die organischen Verbindungen von bestanter Constitution auf die vier Typen des Wasserstoffs, Chlorwasserstoffs, Wassers und Ammoniaks beziehen, wie folgende Beispiele zeigen:

Typus: Wasserstoff	Chlorwasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Aethylwasserstoff	Aethylchlorid	Aethylalkohol	Aethylamin
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Diäthyl	Acetylchlorid	Aethyläther	Diäthylamin
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$
Acetylwasserstoff (Aldehyd)	Benzoylchlorid	Essigsäure	Triäthylamin
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$
Acetylmethyl (Aceton)	Cyanchlorid	Essigsäure-anhydrid	Acetamid
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Zum ersten Typus gehören hiernach die Kohlenwasserstoffe, die Aldehyde und die Acetone oder Ketone; zum zweiten,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 84, 149. — [2]) Traité **4**, 672.

ausser den Chloriden, auch die Bromide und Jodide; der dritte Typus umfasst, ausser den Alkoholen, Aethern und einbasischen Säuren, die Schwefelverbindungen, welche sich von den letzteren durch Substitution von Schwefel für den extraradicalen Sauerstoff ableiten liessen, während Verbindungen des Phosphors und Arsens, deren Constitution den Aminen entsprach, in den Ammoniaktypus gereiht wurden.

Der nächste Fortschritt der Typentheorie war ihre Anwendung auf mehrbasische Säuren, wie Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w., welche Williamson schon in der erwähnten Abhandlung auf den zweifachen Wassertypus bezog. Derselbe zeigte 1854, dass, wenn man Chloroform, $CHCl_3$, mit Natriumäthylat, $C_2H_5.ONa$, erhitzt, sich die Verbindung $CH(OC_2H_5)_3$ bildet, welche er dreibasischen Ameisensäureäther nannte und den er auf den dreifachen Wassertypus bezog, wie Chloroform auf den dreifachen Chlorwasserstofftypus. Diese Ansichten wurden dann von Odling weiter entwickelt, welcher sie auch auf eine grosse Anzahl unorganischer Verbindungen ausdehnte. Man gelangte so zu den folgenden Formeln:

Typus	Essigsäure	Salpetersäure	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	
Typus	Oxalsäure	Weinsäure	Schwefelsäure
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
Typus	dreibasischer Ameisensäureäther	Citronensäure	Phosphorsäure
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Diese Ansichten wurden von Gerhardt in seinem Handbuch adoptirt, ohne sie jedoch streng im Sinne Williamson's aufzufassen. Die Theorie der condensirten Typen fand bald eine mächtige Stütze in Berthelot's Untersuchungen über das Glycerin, dessen Resultate aber erst von Wurtz richtig ausgelegt wurden, welcher durch seine glänzende Entdeckung der Glycole und anderer Verbindungen sowie die geistreiche

Auffassung derselben ein Hauptförderer der Typentheorie wurde.

Aus derselben entwickelte sich der Begriff des chemischen Werthes und das Gesetz der Atomverkettung, was wir in erster Linie Kekulé zu verdanken haben [1]).

Ausser den condensirten Typen stellte man auch gemischte Typen auf, wie z. B. den Chlorwasserstoff-Wasserstofftypus, von welchem sich die Chlorschwefelsäure (Chlorsulfonsäure) ableitet:

$$\left.\begin{array}{r}Cl\\H\end{array}\right\}\qquad\qquad\qquad \left.\begin{array}{r}Cl\\SO_2\end{array}\right\}$$
$$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\qquad\qquad\qquad \left.\begin{array}{r}SO_2\\H\end{array}\right\}$$

Wie nun Kekulé hervorhob, kann eine solche Vereinigung von mehreren Typen zu einem condensirten oder einem gemischten Typus nur durch Eintritt eines mehratomigen Radicals, welches mehr als ein Atom Wasserstoff ersetzt, stattfinden [2]). Er sagt darüber:

„Ein einatomiges Radical kann also nie zwei Moleküle der Typen zusammenhalten.“

„Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle der Typen vereinigen.“

„Ein dreiatomiges Radical vereinigt ebenso drei Moleküle der Typen“ u. s. w.

In derselben Weise unterschied er einatomige, zweiatomige und dreiatomige Elemente.

Kekulé fügte Gerhardt's Typen noch den Typus Sumpfgas, CH_4, der sich vom vieratomigen Kohlenstoff ableitet, hinzu. Was besonders hervorzuheben ist, dass man bei Anwendung typischer Formeln durchaus nicht beabsichtigte, die Lagerung der Atome im Molekül auszudrücken; sie stellten keine Constitutionsformeln dar, sondern nur Umsetzungsformeln,

---

[1]) Ueber die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale; Ann. Chem. Pharm. **104**, 129; Lehrbuch **1**, 114. — [2]) Da eine solche Vertretung von mehr als einem Atom Wasserstoff zuerst bei den mehrbasischen Säuren beobachtet wurde, gebrauchte man auch den Ausdruck mehrbasische Radicale.

welche in einer durch Uebereinkommen festgestellten Weise eine gewisse Anzahl von Reactionen ausdrücken. Hiernach liess sich ein und dieselbe Verbindung auf verschiedene Typen beziehen. So kann man den Methyläther, der nach Williamson zum Wassertypus gehört, auch vom zweifachen Sumpfgastypus ableiten, indem man annimmt, er bestehe aus zwei durch Sauerstoff zusammengehaltenen Sumpfgasresten:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ O \end{matrix}\right\} C \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C \end{matrix}$$

Wenn man in Ammoniak ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt, so entsteht Methylamin, wonach es als ein zusammengesetztes Ammoniak zu betrachten ist; man kann es aber auch als Sumpfgas auffassen, in welchem Wasserstoff durch Amid ersetzt ist, oder es auf den Wasserstofftypus beziehen, wonach es eine Verbindung von Methyl und Amid ist:

$$N\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$$

Oelbildendes Gas verbindet sich mit Brom zu Aethylenbromid, in welchem man das Brom durch Hydroxyl ersetzen kann, wodurch Aethylenglycol entsteht. Diese Verbindungen lassen sich typisch durch folgende Formeln darstellen:

Aethylenbromid . . . $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$ $\qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right.$

Aethylenglycol . . . $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ $\qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aethylenglycol wird Aethylenchlorhydrat erhalten, indem ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird; dasselbe liefert bei der Oxydation Chloressigsäure, weshalb man es auch als Chloräthylalkohol auffassen

kann. Es lässt sich aber auf den gemischten Typus Wasser-Chlorwasserstoff beziehen und kann endlich als eine Verbindung von Aethylen mit Hydroxyl und Chlor betrachtet werden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Cl \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

Ammoniak verwandelt die Chloressigsäure in Amidoessigsäure, welche einbasisch ist, aber zugleich sich in gewissen Beziehungen wie ein zusammengesetztes Ammoniak verhält, gerade wie die Chloressigsäure Analogien mit Aethylchlorid zeigt. Man kann daher diese Verbindungen durch folgende Formeln darstellen:

Chloressigsäure

$$C_2H_2O \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Cl \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Amidoessigsäure

$$C_2H_2O \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_2(NH_2)O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Die zwei ersten Formeln drücken aus, dass in beiden Verbindungen das zweiatomige Radical C_2H_2O enthalten ist, die zwei folgenden, dass sie Substitutionsproducte der Essigsäure sind, und wie letztere als Verbindungen einatomiger Radicale aufgefasst werden können; ferner können wir Chloressigsäure auf den Wasser-Chlorwasserstofftypus, wie die Amidoessigsäure auf den Wasser-Ammoniaktypus beziehen, und endlich die letztere als zusammengesetztes Ammoniak betrachten.

Welchen von diesen Formeln man den Vorzug giebt, hängt davon ab, welche Beziehungen der Verbindung man hervorheben will; gewöhnlich wendet man solche an, welche die wichtigsten auf die einfachste Weise darstellen.

Schon 1839 wurde G e r h a r d t's Aufmerksamkeit auf eine Reihe von Verbindungen gelenkt, die durch Einwirkung von

Schwefelsäure auf verschiedene organische Körper entstehen, und in welchen man die charakteristischen Eigenschaften der in Verbindung getretenen Bestandtheile nicht wieder findet. Um diese Art der Vereinigung von der gewöhnlichen Bindungsweise zu unterscheiden, benannte er sie Paarung (*accouplement*), das Product selbst eine gepaarte Verbindung (*sel copulé*) und die Atomgruppe, welche sich mit der Schwefelsäure vereinigt hatte, Paarling (*copulé*). Berzelius begleitete in seinem Jahresbericht diese Ansichten mit spöttischen Bemerkungen, nahm aber im folgenden Jahre Gerhardt's Ausdrücke an, verstand aber darunter etwas Anderes als dieser, welcher später den Begriff gepaarte Verbindung weiter ausdehnte und bedeutend abänderte. Auch andere Chemiker benutzten diese Bezeichnung, aber ebenfalls in verschiedenem Sinne. Auf die Geschichte dieses Gegenstandes hier näher einzugehen, erscheint nicht nöthig [1]). Hier ist bloss hervorzuheben, dass der Begriff gepaarte Verbindungen zu dem der gepaarten Radicale führte, worunter man solche verstand, welche sich in einfachere Radicale spalten lassen, wie die der folgenden einbasischen Säuren:

Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
$\left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$

Bei gewissen Zersetzungen zerfallen nämlich ihre Radicale in Carbonyl, CO, das Radical der Kohlensäure, und in Wasserstoff oder ein Alkoholradical. Dieselben enthalten demnach als näheren Bestandtheil Carbonyl, das mit Wasserstoff oder einem Alkoholradical gepaart ist, was folgende Formeln ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} H.CO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Die Einführung der gemischten Typen führte dazu, diese und andere Verbindungen gepaarter Radicale auf solche zu beziehen:

---

1) Näheres darüber findet sich in Kekulé's Lehrbuch 1, 192 und Ladenburg's Entwickelungsgeschichte Chem. 2. Aufl. S. 196 u. 241.

Typus

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O$ $\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O$ $\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O$

Die bedeutendsten Nachfolger von Berzelius sind Frankland und Kolbe. Sie gelangten, von seiner Theorie der gepaarten Radicale ausgehend, zu ähnlichen Ansichten, gebrauchten aber andere Formeln, da sie weder die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale, noch Gerhardt's Atomgewichte anerkannten. So ist nach Kolbe die Essigsäure das Hydrat des Trioxides eines aus Methyl und Kohlenstoff gepaarten Radicals, $(C_2H_3)C_2$, und hat folglich die Formel $HO(C_2H_3)C_2O_3$.

Die von Kekulé durch Einführung gemischter Typen erweiterte Theorie führte bald zu einer Auflösung von Gerhardt's zu enge begrenzten Typen. „Dieselben sind der Entwickelung der Wissenschaft ausserordentlich förderlich gewesen. Sie konnten aber nur als Theile eines Gerüstes betrachtet werden, das man abbrach, nachdem der Aufbau des Systems der organischen Chemie weit genug gediehen war, um seiner entbehren zu können. Die Beziehung der zahlreichen Verbindungen auf wenige Typen bot vielfachen Anlass, die einzelnen Fälle von allen Seiten zu beleuchten und zu betrachten, liess Analogien und Gegensätze hervortreten, und führte schliesslich zu einer allgemeinen Uebersicht über das merkwürdige Verhalten der Atome in ihren Verbindungen“ [1]).

Indem man von den Radicalen wieder auf die Atome zurückging, wurde die Grundlage unserer jetzigen Theorie gewonnen, welche alle früheren durch ihre überraschende Einfachheit übertrifft. Die Nothwendigkeit, dieses zu thun, wurde zuerst von Kekulé bestimmt ausgesprochen [2]). Etwas später forderte Couper noch ausdrücklicher auf das Zurückgehen zu den Atomen, da wir nur durch die Erkenntniss ihrer Eigenschaften uns vergewissern können, wie sie sich in einem Molekül einander anziehen [3]).

---

[1]) Lothar Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl., S. 213. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 104, 129. — [3]) Ibid. 110, 46.

Einen Versuch dazu hatte übrigens schon Frankland 1852 gemacht, als er schrieb: „Betrachtet man die Formeln der unorganischen chemischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberflächlichen Beobachter die im allgemeinen herrschende Symmetrie in diesen Formeln auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet. So haben wir nach dem Aequivalentverhältniss 1 : 3 die Verbindungen NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3; PO_3, PH_3, PCl_3; SbO_3, SbH_3, $SbCl_3$; AsO_3, AsH_3, $AsCl_3$ u. a., und nach dem Aequivalentverhältniss 1 : 5 die Verbindungen NO_5, NH_4O, NH_4J, PO_5, PH_4J u. a. Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Uebereinstimmung in der Gruppirung der Atome aufstellen zu wollen, erhellt es aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, dass eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird. Es war vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwickelung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist“ [1]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 368.

Seitdem hat Frankland hervorgehoben, dass diese Hypothese die Grundlage dessen bildet, was seitdem die Lehre der Atomigkeit oder die Aequivalenz der Elemente genannt wurde, und so viel er wisse, es die erste Verkündigung dieser Lehre war[1]).

Es war nicht nur dieses; es war mehr. Wir finden hier eine Meinung ausgesprochen, welche später eine höchst interessante Streitfrage hervorrief, nämlich ob die Atomigkeit eines Elementes constant oder wechselnd ist. Die erstere Ansicht wurde von den Chemikern der Gerhardt'schen Schule aufgestellt, deren Hauptvertreter Kekulé ist. Es ist leicht einzusehen, dass die Typentheorie zu dieser Auffassung führen musste.

Die typischen Elemente, oder die, welche das Molekül zusammenhalten, wurden, wie schon erwähnt, wie die Radicale als einbasische und mehrbasische oder einatomige und mehratomige unterschieden[2]).

Diese Ausdrücke wurden aber bald für ungeeignet befunden. Die ersteren erinnern daran, dass die Lehre vom mehrfachen Sättigungsvermögen aus Liebig's Untersuchung über die mehrbasischen Säuren hervorgegangen ist und sich deshalb nicht auf Atome anwenden lasse. Ferner kann man nicht gut von einem einatomigen oder zweiatomigen Atom reden, weshalb Erlenmeyer die jetzt fast allgemein benutzten Ausdrücke ein-, zwei-, drei- und vierwerthig vorschlug[3]). Statt deren sagt man auch univalent, bivalent,

---

[1]) Experimental Researches, 1877, 145. — [2]) Diese Ausdrücke waren schon früher, aber in verschiedener Bedeutung, im Gebrauch. So nannte Berzelius 1827 mehratomig die Elemente, welche, wie Fluor und Chlor, zu mehreren Atomen mit einem einzigen Atom eines anderen Elementes in Verbindung treten. Zweckmässig und treffend wurden die Ausdrücke einatomig, zweiatomig u. s. w. von Gaudin de Saintes gebraucht, um die Anzahl der ein Molekül bildenden Atome anzugeben. In demselben Sinne sind sie auch von Gmelin und Clausius aufgefasst worden. So ist das Quecksilber im Dampfzustande ein einatomiges Gas, der Sauerstoff ein zweiatomiges u. s. w. In diesem und keinem anderen Sinne sollten diese Ausdrücke gebraucht werden (L. Meyer, Mod. Theor. 200). — [3]) Zeitschr. Chem. 1860, 540.

trivalent und quadrivalent, welche Bezeichnungen von Lothar Meyer herrühren [1]) und die in Frankreich im Gebrauch sind [2]). Atomigkeit wurde in Quantivalenz und Werthigkeit verändert; viel besser sagt man jedoch chemischer Werth (L. Meyer). In England gebraucht man die Ausdrücke *monad*, *dyad*, *triad* und *tetrad*, welche von Odling herrühren [3]). Die zwei ersten Worte wurden von Laurent, aber in einem ganz verschiedenen Sinne, eingeführt. Er nannte die jetzt als zwei- und vierwerthig bezeichneten Elemente Monaden, weil ein einzelnes Atom derselben einer Verbindung zuaddirt werden kann, wie bei der Umwandlung des Aldehyds, C_2H_4O, in Essigsäure. Die ein- und dreiwerthigen Elemente aber sind Dyaden, weil sie nur sich in Paaren hinzuaddiren, wie bei der Bildung von Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, aus Aethylen [4]).

Um Verwechselungen zu vermeiden, hat Odling vorgeschlagen, die ersteren Artiaden (*ἄρτιος*, gerade) und die letzteren Perissaden (*περισσός*, ungerade) zu nennen [5]).

Auf die interessante Frage, ob der chemische Werth eines Elementes constant oder wechselnd ist, können wir hier nicht eingehen, und verweisen deshalb auf das schon öfter erwähnte Werk von Lothar Meyer.

---

[1]) Mod. Theor. 1. Aufl. 1864, 76. — [2]) La Théorie Atomique, 187. — [3]) Tables of chem. Form. 1864. — [4]) Méthode de Chimie. — [5]) Phil. Mag. Febr. 1864.

V.

Zusammengesetzte Radicale kommen auch in unorganischen Verbindungen vor. — Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff. — Dieses Element unterscheidet sich von allen anderen quantitativ und qualitativ. — Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate. — Homologe Reihen.

Wir müssen unsere Erzählung wieder einmal unterbrechen. Nach Liebig ist die organische Chemie die Chemie der zusammengesetzten Radicale. Williamson und Odling zeigten aber bei ihrer Anwendung der Typentheorie auf unorganische Verbindungen, dass man in vielen derselben ebenfalls zusammengesetzte Radicale annehmen muss, was allerdings schon früher geschehen war; aber ihre Anzahl war auf Ammonium, Cyan und Uranyl beschränkt. Jetzt wurden sie aber so zahlreich, dass Liebig's Definition nicht länger aufrecht gehalten werden konnte.

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Theilen der Chemie, welcher noch bestand, war, wie bei Stahl und Lavoisier, nur ein qualitativer. Alle in der organischen Welt erzeugten Verbindungen enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff, die Mehrzahl auch Sauerstoff und viele Stickstoff. Da man, gemäss den früheren Ansichten, noch vielfach annahm, der Wasserstoff sei in verschiedenen Fällen in der Form von Wasser vorhanden, wie z. B. in der Oxalsäure, so blieb als Gemeinschaftliches nur Kohlenstoff, worauf Gerhardt schon 1846 aufmerksam machte.

Man hätte folglich die organische Chemie als die der Kohlenstoffverbindungen oder der kohlenstoffhaltigen Radicale definiren können; aber dieses hätte eingeschlossen, dass Kohlenoxid, Kohlenoxychlorid, Schwefelkohlenstoff, die Chlorkohlenstoffe, welche nicht im Organismus gebildet werden, oder Kohlendioxid und verschiedene Kohlenwasserstoffe, die hauptsächlich im Mineralreich vorkommen, der organischen Chemie hätten zugetheilt werden müssen. Man scheute aber eine solche Consequenz und suchte dem Uebelstande auf verschiedene Weise abzuhelfen [1]).

Gmelin, welcher die Aequivalentgewichte benutzte, glaubte die Grenzlinie gefunden zu haben; er sagt:

„Die organischen Verbindungen sind keineswegs dadurch von den unorganischen verschieden, dass sie aus anderen Elementen zusammengesetzt sind. Dieselben Elemente, welche erstere bilden, finden sich auch in letzteren; aber während alle Elemente sich zu unorganischen Verbindungen vereinigen können, ist nur eine gewisse Zahl derselben fähig, in organische einzugehen. Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff, die meisten Wasserstoff und Sauerstoff, einige Stickstoff, und sehr wenige Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, Chlor u. s. w. Diese kleine Zahl von Elementen bildet einige tausend organische Verbindungen, die sich theils durch die verschiedene Natur und relative Menge ihrer Bestandtheile unterscheiden, theils, wenn diese gleich ist, durch isomere, metamere und polymere Verhältnisse."

„Der Kohlenstoff ist der einzige wesentliche Bestandtheil der organischen Verbindungen; jedes der übrigen Elemente kann in einer einzelnen organischen Verbindung fehlen, aber keine Verbindung, welche nach allen ihren Verhältnissen den Namen einer organischen Verbindung verdient, ist frei von Kohlenstoff."

„Wollte man die Kohlenstoffverbindungen, welche bis jetzt als unorganisch angesehen werden, als organische betrachten,

---

[1]) Kekulé, Lehrbuch 1, 10.

namentlich Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Gusseisen u. s. w., so könnte man die organischen Verbindungen einfach definiren als die Verbindungen des Kohlenstoffs."

„Aber die organischen sind noch dadurch ausgezeichnet, dass sie alle mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten."

Er fügt hinzu, dass zu dieser Annahme oft schon das Verhältniss nöthigt, nach welchem sie zusammengesetzt sind. So hält das Cyan 14 Theile Stickstoff auf 12 Theile Kohlenstoff, ist also C_2N. Bei anderen Verbindungen werde man dadurch durch die Verhältnisse geführt, in welchen sie sich mit anderen Stoffen vereinigen, wie bei der Essigsäure, deren einfachste Formel CHO ist, aber $C_4H_4O_4$ geschrieben werden muss, da die durch letztere ausgedrückte Menge ein Aequivalent Kali sättigt. Er sagt dann:

„Organische Verbindungen sind daher alle einfachen Verbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten" [1]).

Unter einfachen Verbindungen versteht er solche, welche sich nicht, wie das zweifach kohlensaure Kali, aus anderen Verbindungen zusammensetzen lassen. Diese Definition schloss daher dieses, wie auch die oben genannten Körper, aus, dagegen Sumpfgas, Methylalkohol und Ameisensäure ein.

Als man aber fand, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs verdoppelt werden muss, dass Kohlenoxid, Kohlensäure u. s. w. dieselbe Menge Kohlenstoff im Molekül enthalten, wie die einfachsten organischen Körper, hielt Gmelin's Definition nicht mehr Stich, oder nur, wenn man entweder letztere als unorganisch oder erstere als organisch betrachtete. Man that das letztere.

Kekulé sagt 1861:

„Wir sind also zu der Ueberzeugung gelangt, dass die chemischen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs dieselben Elemente enthalten wie die Körper der leblosen Natur;

---

[1]) Gmelin, Handb. organ. Chem. 1848, 1, 3.

wir haben die Ueberzeugung, dass in ihnen die Elemente denselben Gesetzen folgen; dass also weder in dem Stoff, noch in den Kräften und ebensowenig in der Anzahl oder in der Art der Gruppirung der Atome ein Unterschied besteht zwischen den organischen und unorganischen Verbindungen. Wir sehen eine fortlaufende Reihe chemischer Verbindungen, deren einzelne Glieder (wenn man nur die nahe liegenden vergleicht) eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass naturgemäss nirgends eine Trennung gemacht werden kann. Wenn aber dennoch eine Trennung vorgenommen werden soll, wie sie in der That einzig im Interesse der Uebersichtlichkeit vorgenommen werden muss, dann ist die Trennung an sich nicht natürlich, sie ist eine willkürliche und man kann eben darum eine Grenze da ziehen, wo es gerade zweckmässig scheint. Will man dabei so theilen, dass möglichst das, was gewohnheitsmässig in der organischen Chemie abgehandelt wurde, auch jetzt als besonderer Abschnitt abgehandelt werde, so erscheint es am zweckmässigsten, wie dies in neuerer Zeit schon öfters geschehen, alle Kohlenstoffverbindungen in diesem Abschnitt zusammen zu fassen.

„Wir definiren also die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Wir sehen dabei keinen Gegensatz zwischen unorganischen und organischen Verbindungen. Das was wir mit dem althergebrachten Namen organische Chemie bezeichnen, und was man zweckmässiger Chemie der Kohlenstoffverbindungen nennen würde, ist vielmehr nur ein specieller Theil der reinen Chemie, den wir deshalb besonders abhandeln, weil die grosse Anzahl und die besondere Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen ein specielles Kennenlernen derselben nöthig erscheinen lässt“ [1]).

Aehnliche Ansichten wurden von anderen Chemikern ausgesprochen. So meint Erlenmeyer, dass im Interesse des Unterrichts eine Theilung der Arbeit geboten sei und fügt

---

[1]) Lehrb. organ. Chem. 10.

hinzu: „Ueberdies bieten, das lässt sich nicht leugnen, die Kohlenstoffverbindungen, bedingt durch die dem Kohlenstoff innewohnenden Eigenschaften, so mancherlei Besonderheiten in ihrem chemischen Verhalten dar, dass für das Studium derselben in vieler Beziehung ganz andere Untersuchungsmethoden erfordert werden, als für das Studium der kohlenstofffreien Verbindungen, so dass sich auch im Interesse der wissenschaftlichen Forschung das Bedürfniss nach Arbeitstheilung geltend gemacht hat[1]."

Butlerow meint, dass die organische Chemie den Namen Chemie der Kohlenstoffverbindungen erhalten muss. „Ohne Zweifel müssen diese Verbindungen in der Reihe des chemischen Systems im Allgemeinen abgehandelt werden, aber der Umfang des hierher gehörenden Materials, die Eigenthümlichkeit des chemischen Charakters und die Bedeutung dieser Körper bedingen die Bildung einer besonderen Abtheilung, bestehend aus der Beschreibung der Kohlenstoffverbindungen — einer Abtheilung, die, wenn auch etwas unnatürlich und nicht ganz richtig, doch sehr bequem ist"[2]).

Eine solche Trennung ist aber bis jetzt nie consequent durchgeführt worden. Es ist keinem Chemiker eingefallen, die Oxide des Kohlenstoffs, sein Sulfid u. s. w. nicht im unorganischen Theil zu erwähnen, ebensowenig, wie man je daran gedacht hat, die Soda, den Kalkspath, den Spatheisenstein und die anderen Carbonate oder das Gusseisen in der organischen Chemie zu beschreiben.

Man hob hervor, dass die eigentlichen organischen Verbindungen sich von den im Mineralreich vorkommenden durch gewisse Eigenthümlichkeiten unterschieden; aber was schon Gmelin 1815 gesagt hatte, dass man den Unterschied besser fühlen als definiren könne, galt noch jetzt. Wir finden deshalb, dass die Oxide des Kohlenstoffs, des Schwefelkohlenstoffs und verschiedene Derivate derselben zugleich in der unorganischen und organischen Chemie beschrieben werden, oder auch

---

[1]) Lehrb. organ. Chem. 5. — [2]) Lehrb. organ. Chem. 1868, 5.

einige derselben in dem ersteren und andere im zweiten Theil. Ebenso findet man die Cyanverbindungen sowohl in Lehrbüchern der unorganischen wie organischen Chemie abgehandelt. Der Grund ist, dass diese Körper, welche nur ein Atom Kohlenstoff enthalten, in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen anderer Elemente zeigen. Der Holzgeist und die Ameisensäure dagegen, welche ebenfalls nur ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthalten, sind nie als unorganische Verbindungen angesehen worden, da sie sich an den Weingeist, die Essigsäure und andere noch kohlenstoffreichere Körper enge anschliessen, deren eigenthümliches Verhalten gerade Veranlassung gab, die reine Chemie in zwei Gruppen zu theilen. Ihre Eigenthümlichkeit beruht eben darauf, dass sie Kohlenstoffverbindungen sind; der Kohlenstoff besitzt nämlich gewisse Eigenschaften, durch welche er sich von allen anderen Elementen unterscheidet.

Die Anzahl seiner Verbindungen ist nämlich grösser als die aller anderen Elemente zusammengenommen, und, obwohl die durch das organische Leben erzeugten nur aus wenigen Elementen bestehen, sind häufig ihre Moleküle aus einer grossen Zahl von Atomen zusammengesetzt, wie folgende Beispiele zeigen:

Terpentinöl . . . . $C_{10}H_{16}$
Rohrzucker . . . . $C_{12}H_{22}O_{11}$
Stearin . . . . $C_{57}H_{110}O_6$
Stärkmehl . . . . $C_{180}H_{300}O_{150}$ [1]).
Eiweiss . . . . $C_{204}H_{322}O_{66}N_{52}S_2$ [2]).

Um die Existenz einer so grossen Anzahl von Verbindungen des Kohlenstoffs zu erklären, muss man mit Kekulé und Couper annehmen, dass die Kohlenstoffatome die Eigenschaft haben, sich mit einander verbinden zu können. Weiteres darüber wird später besprochen.

---

[1]) Brown und Morris, Ann. Chem. Pharm. 231, 72. — [2]) Harnack, Zeitschr. physiolog. Chem. 5, 208.

Auch die Atome anderer mehrwerthiger Elemente können sich mit einander verbinden, aber ihre Zahl ist eine sehr beschränkte; beim Kohlenstoff ist bis jetzt eine Grenze nicht nachgewiesen; eine grosse Anzahl seiner Atome können sich zu einer Gruppe vereinigen, die sich in vielen Reactionen wie ein chemisches Ganzes verhält.

Der Kohlenstoff unterscheidet sich aber von allen anderen Elementen auch scharf dadurch, dass in einer solchen Atomgruppe alle freien Verbindungseinheiten mit Wasserstoff gesättigt werden können.

Wir kennen deshalb eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, und sie vergrössert sich fortwährend durch die Entdeckung neuer. Alle sind flüchtig, während von anderen Elementen nur die der Chlorgruppe, Sauerstoffgruppe, Stickstoffgruppe, sowie Bor und Silicium flüchtige Wasserstoffverbindungen bilden, und zwar jedes nur eine, mit Ausnahme des Phosphors, von welchem zwei bekannt sind.

Die Kohlenwasserstoffe sind aber nicht nur die einfachsten, sondern für die Theorie auch die am wichtigsten Verbindungen des Kohlenstoffs; denn alle anderen leiten sich von ihnen dadurch ab, dass Wasserstoff durch andere Elemente vertreten wird. In den in der Natur vorkommenden finden wir gewöhnlich einen Theil des Wasserstoffs durch Sauerstoff, Stickstoff oder durch beide ersetzt und einige wenige enthalten auch Schwefel. Künstlich lassen sich indessen alle Elemente in Kohlenstoffverbindungen einführen; aber nur in wenigen Fällen kann aller Wasserstoff ersetzt werden. Die Anzahl der Chloride des Kohlenstoffs ist daher viel kleiner als die der Kohlenwasserstoffe. Mit Sauerstoff bildet er nur zwei Verbindungen und mit Stickstoff vereinigt er sich nur in einem Verhältniss. Die grosse Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen enthält daher Wasserstoff oder einen Rest des Kohlenwasserstoffs, von welchem sie abstammen.

Man kann daher den Theil unserer Wissenschaft, welcher gewöhnlich organische Chemie genannt wird, definiren als

die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate[1]). Die Richtigkeit dieser Definition ergiebt sich daraus, dass man, sobald die chemische Constitution einer Kohlenstoffverbindung richtig erkannt ist, sie in den betreffenden Kohlenstoff Wasserstoff überführen, oder daraus darstellen kann. Das schönste Beispiel ist die Entdeckung der künstlichen Krappfarbstoffe, über welche später berichtet wird.

Aber auch mit obiger Definition ist keine scharfe Grenzlinie gezogen; denn die Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff, wie Kohlendioxid, Kohlenoxychlorid, Schwefelkohlenstoff, Blausäure u. s. w., welche gewöhnlich in der unorganischen Chemie abgehandelt werden, leiten sich vom einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Sumpfgas, ab, wie Methylalkohol und Ameisensäure.

Verbrennt man dieses Gas an der Luft, so bilden sich Wasser und Kohlendioxid, indem der einwerthige Wasserstoff durch zweiwerthigen Sauerstoff ersetzt wird.

Sumpfgas lässt sich nicht direct in Schwefelkohlenstoff überführen, wohl aber der letztere in das erstere, da, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet, sich Sumpfgas bildet:

$$CS_2 + 2\,SH_2 + 8\,Cu = CH_4 + 4\,Cu_2S.$$

Behandelt man es mit Chlor, so erhält man als erstes Product Methylchlorid, CH_3Cl, das, mit Aetzkali erhitzt, Holzgeist oder Methylalkohol, CH_4O, liefert:

$$CH_3Cl + KOH = CH_3.OH + KCl.$$

Wird dieser Alkohol oxydirt, so bildet sich Ameisensäure, CH_2O_2, indem zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff ersetzt werden.

Durch weitere Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid kann successive aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden; als vorletztes Product erhält man Chloroform, $CHCl_3$; wird dieses mit Ammoniak erhitzt, so entsteht Blausäure, indem

[1]) Schorlemmer, Lehrb. d. Kohlenstoffverbindungen 1871, 9.

die drei Atome Chlor durch ein Atom Stickstoff ersetzt werden:

$$CHCl_3 + 4NH_3 = CHN + 3NH_4Cl.$$

Da sich nun alle Cyanide von der Blausäure ableiten, so kann man auch diese als Derivate des Sumpfgases ansehen, ebenso alle Carbonate, denn in der wässerigen Lösung des Kohlendioxids müssen wir die Existenz der Kohlensäure, $CO(OH)_2$, annehmen, d. h. Sumpfgas, in dem die eine Hälfte des Wasserstoffs durch Sauerstoff und die andere durch Hydroxyl ersetzt ist.

Ja sogar die verschiedenen Arten des Roheisens lassen sich als Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen auffassen; denn der darin mit Eisen verbundene Kohlenstoff bildet, wenn man das Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure löst, solche Verbindungen, indem das Metall durch Wasserstoff ersetzt wird.

Nur für eine Kohlenstoffverbindung ist bis jetzt der ihr entsprechende Kohlenwasserstoff nicht bekannt, und es ist dieses gerade die aller einfachste, das Kohlenoxid, CO; alle Versuche, einen Kohlenwasserstoff, CH_2, darzustellen, sind bis jetzt fehlgeschlagen, und es sind Gründe vorhanden, anzunehmen, dass ein solcher nicht existenzfähig ist.

Ausser Sumpfgas ist kein Kohlenwasserstoff mit einem Atom Kohlenstoff bekannt; dagegen kennen wir drei, welche zwei Atome Kohlenstoff enthalten:

Aethan C_2H_6, Aethen C_2H_4, Aethin C_2H_2.

Um die Constitution derselben zu erklären, nehmen wir an, dass im Aethan die zwei Kohlenstoffatome durch je eine, im Aethen durch je zwei und im Aethin durch je drei Verbindungseinheiten mit einander verkettet sind. In ähnlicher Weise können sich mehr Kohlenstoffatome mit einander verbinden und so bilden die obigen die Anfangsglieder von Gruppen, in denen ein jedes Glied sich von dem vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet.

Als Laurent 1836 seine Kerntheorie entwickelte, theilte er schon die organische Verbindung in Reihen ein; aber J. Schiel machte zuerst 1842 darauf aufmerksam, dass „die Radicale der Körper, welche man gewöhnlich als Alkohole bezeichnet, nicht allein eine höchst einfache regelmässige Reihe bilden, sondern sich auch in den Eigenschaften eine entsprechende Regelmässigkeit nachweisen lässt“. Er benutzte natürlich die Aequivalentgewichte und sagt, wenn man die Kohlenwasserstoffverbindung C_2H_2 mit R bezeichnet, so ist:

R_1H = Methyl
R_2H = Aethyl
R_3H = Glyceryl
R_4H = ?
R_5H = Amyl
$R_{16}H$ = Cetyl
$R_{24}H$ = Cerosyl.

Er sprach ferner die Ansicht aus, dass es wohl noch viele solcher Reihen gäbe [1]). Dumas zeigte bald darauf, dass die fetten Säuren eine ähnliche Reihe bilden: „Wenn man von der, von Chevreul so gut untersuchten Margarinsäure, $C_{34}H_{68}O_4$, ausgeht und den Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten abzieht, so erhält man eine Reihe von 17 Säuren, worunter wenigstens neun bekannt sind. Diese Reihe enthält die hauptsächlichsten fetten Säuren; sie verknüpft durch ganz unvorhergesehene Fäden die Margarinsäure mit der ihr scheinbar am entferntesten stehenden Ameisensäure.“ Während Schiel hervorhob, dass bei den Alkoholen der Siedepunkt in der Reihe steigt, zeigte Dumas, dass bei den fetten Säuren dieses für den Schmelzpunkt der Fall ist [2]).

C. Gerhardt stellte dann 1843 und in seinem *Précis de Chimie Organique* 1844 und 1845 eine grosse Anzahl solcher Reihen zusammen und gebrauchte zuerst für sie den Namen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **43**, 107. — [2]) Ibid. **45**, 330.

homologe, während er die Körper, welche durch chemische Metamorphosen aus einander erzeugt werden, heterologe Verbindungen nannte.

Eine solche Classification in homologe und heterologe Reihen vergleicht er mit der Anordnung eines Kartenspiels, in der man alle Karten derselben Farbe in einer verticalen und alle gleichwerthigen Karten in dieselbe horizontale Reihe legt. Die letzteren entsprechen dann den homologen und die ersteren den heterologen Reihen. Wenn eine Karte fehlt, so ist demnach ihr Platz angezeigt; man kann sich eine vollständige Vorstellung von ihr machen. Aehnlich verhalten sich viele organische Verbindungen; ist eine ihrer Reihen nicht vollständig, so kennt man doch nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Haupteigenschaften der noch fehlenden Körper, deren Existenz nicht zweifelhaft sein kann, und welche sich daher durch geeignete Reactionen darstellen lassen, wenn man die Reihe vervollständigen will.

Von den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen leiten sich die folgenden homologen Reihen her, von denen jede sich durch eine allgemeine Formel darstellen lässt:

	C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}
Methan	CH_4	—		—	
Aethan	C_2H_6	Aethen	C_2H_4	Aethin	C_2H_2
Propan	C_3H_8	Propen	C_3H_6	Propin	C_3H_4
Butan	C_4H_{10}	Buten	C_4H_8	Butin	C_4H_6
Pentan	C_5H_{12}	Penten	C_5H_{10}	Pentin	C_5H_8
Hexan	C_6H_{14}	Hexen	C_6H_{12}	Hexin	C_6H_{10}
u. s. w.		u. s. w.		u. s. w.	

Diese Nomenclatur rührt von Hofmann her, wird aber nicht strenge durchgeführt; so bezeichnet man Aethen, Propen u. s. w. gewöhnlich mit den älteren Namen Aethylen, Propylen u. s. w., das Aethin wird Acetylen genannt u. s. w.

Die erste Reihe hat den Namen Grenzkohlenwasserstoffe erhalten, da keine wasserstoffreicheren Verbindungen existiren können. Die höchsten Glieder sind bei der gewöhn-

lichen Temperatur starr; sie wurden von Reichenbach 1830 im Holztheer entdeckt, welcher das so erhaltene Gemisch für einheitlich hielt, und, da es von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. nicht angegriffen wird, Paraffin nannte, von *parum affinis*, um „das Auffallendste in seinem Verhalten, seine wenigen und schwachen Verwandtschaften“ zu bezeichnen. Da nun die niederen Glieder sich ebenso verhalten, hat Henry Watts vorgeschlagen, die ganze Reihe die Paraffine zu nennen, was allgemein angenommen wurde.

Die zweite Reihe wird nach Guthrie's Vorschlag mit dem Namen die Olefine bezeichnet, nach dem ersten Gliede, das früher ölbildendes Gas (*gas oléfiant*) genannt wurde.

Ausser diesen kennt man noch verschiedene andere Reihen, wie C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8} u. s. w., deren erste Glieder natürlich mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten.

Von diesen leiten sich dann eine grosse Zahl anderer Verbindungen ab. Ebenso wie durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas oder Methan sich Methylchlorid bildet, so erhält man aus den anderen Paraffinen die Reihe der Chloride einwerthiger Radicale von der Formel $C_nH_{2n+1}Cl$, in welchen man das Chlor durch Hydroxyl ersetzen kann und so die Reihe der Alkohole [1]) $C_nH_{2n+2}O$ erhält.

---

[1]) Als Alkohol wurde zuerst der Weingeist oder Aethylalkohol bezeichnet und dann der Name auf die ganze Gruppe ausgedehnt. Der Ursprung dieses Namens ist nicht sicher bekannt. Im Hebräischen und Arabischen wird der Spiessglanz oder das natürlich vorkommende Antimonsulfid Kohl genannt. Derselbe wurde als höchst fein zerriebenes Pulver schon in sehr früher Zeit und wird noch jetzt im Orient von Weibern zum Bemalen und Vergrössern der Augenbrauen benutzt, welche Sitte in Ezechiel und im zweiten Buche der Könige erwähnt wird (Kopp, Gesch. Chem. 4, 100). Die Spanier, welche viele arabische Worte in ihre Sprache aufnahmen, übersetzten die Stelle aus Ezechiel: „Schmückest du deine Augen mit Spiessglanz“ mit „*alcoholaste tujos ojos*“.

Im 16. Jahrhundert finden wir das Wort Alkohol als Bezeichnung höchst fein vertheilter metallischer Pulver, und noch heute wird Eisenpulver in der Pharmacie *ferrum alcoholisatum* genannt. Als Name für Weingeist kommt es zuerst bei Libavius vor, der in seiner Alchymia

Erhitzt man Methylchlorid mit Ammoniak, so entsteht das stark basische Methylamin:

$$CH_3Cl + NH_3 = CH_3.NH_2 + HCl.$$

Durch dieselbe Reaction erhält man aus den anderen Chloriden die Amine von der Formel $C_nH_{2n+3}N$, und gerade wie Methylalkohol durch Oxydation in Ameisensäure übergeht, liefern die anderen Alkohole, in denen zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff ersetzt werden, die Reihe der fetten Säuren, $C_nH_{2n}O_2$.

Wir erhalten so folgende homologe und heterologe Reihen:

Chloride.		Amine.	
Methylchlorid . . .	CH_3Cl	Methylamin	CH_5N
Aethylchlorid . . .	C_2H_5Cl	Aethylamin	C_2H_7N
Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	Propylamin	C_3H_9N
Butylchlorid . . .	C_4H_9Cl	Butylamin	$C_4H_{11}N$
Pentylchlorid . . .	$C_5H_{11}Cl$	Pentylamin	$C_5H_{13}N$
Hexylchlorid . . .	$C_6H_{13}Cl$	Hexylamin	$C_6H_{15}N$

1595 sagt: „*Quando vini spiritus rectificatur per suem salem*“ (aus Weinstein bereitete Potasche) „*seu potius exasperatur, nominant vini alcohol, vel vinum alcalisatum.*“ Johnson's „*Lexicon chymicum*“ 1657 giebt folgende Erklärungen: „*Alcohol, est antimonium sive stibium. Alcohol, vini, quando omnis superfluitas vini a vino separatur, ita ut accensum ardeat, donec totum consumatur, nihilque faecum aut phlegmatis in fundo remaneat* etc.“

Die Stelle aus Libavius scheint darauf hinzudeuten, dass der starke Weingeist früher *vinum alcalisatum* oder durch ein Alkali verstärkter Wein hiess, und dass durch ein Missverständniss dies *vinum alcoholisatum* geschrieben wurde, woraus man schliesslich *alcohol vini* machte.

Eine andere Ableitung, welche eben so viel oder so wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, als die eben gegebene, ist die, dass man das Wort Alkohol, nachdem es allgemein zur Bezeichnung eines höchst fein zertheilten Körpers gebraucht wurde, auf den Weingeist anwandte, als den von allen gröberen Theilen befreiten Wein.

Alkohole.		Fette Säuren.	
Methylalkohol . . .	CH_4O	Ameisensäure . . .	CH_2O_2
Aethylalkohol . . .	C_2H_6O	Essigsäure	$C_2H_4O_2$
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	Buttersäure	$C_4H_8O_2$
Pentylalkohol . . .	$C_5H_{12}O$	Valeriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$
Hexylalkohol . . .	$C_6H_{14}O$	Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$

Ausser diesen kennt man noch eine grosse Zahl anderer Derivate, und ebenso liefern andere Gruppen solche Abkömmlinge, welche sich natürlich alle in ähnlicher Weise in solche Reihen ordnen lassen. Alle Kohlenwasserstoffe enthalten eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen, was, wie leicht einzusehen, eine Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist. Hieraus ergiebt sich ferner, dass die Summe der Atome von einwerthigem und dreiwerthigem Elemente, welche im Molekül einer Kohlenstoffverbindung enthalten sind, ebenfalls eine gerade Zahl sein muss.

Wenn wir nun die Glieder einer solchen homologen Reihe mit einander vergleichen, z. B. die der Gruppe C_nH_{2n+2}, so finden wir, dass sie sich von einander durch physikalische Eigenschaften unterscheiden; die untersten Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; die darauf folgenden sind Flüssigkeiten, deren Siedepunkt mit dem Molekulargewicht zunimmt, und die höchsten Glieder sind starre Körper, welche sich erst bei einer hohen Temperatur verflüchtigen. Dasselbe finden wir bei anderen Reihen; die Anfangsglieder sind entweder gasförmig oder leicht flüchtige Flüssigkeiten, die höchstens starr und schwer oder nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Der chemische Charakter einer jeden Reihe hängt dagegen davon ab, wie die Kohlenstoffatome unter sich sowohl, als mit anderen Elementen verbunden sind, weshalb die einzelnen Glieder einer homologen Reihe sich in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich zeigen.

Eine Folge davon ist, dass, während man bei der ver-

hältnissmässig beschränkten Anzahl der Verbindungen anderer Elemente leicht die Natur und Zusammensetzung einer Verbindung durch wenige Reactionen bestimmen kann, dieses bei den Kohlenstoffverbindungen nur ausnahmsweise der Fall ist. Fast immer ist es nöthig, den Körper rein darzustellen, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zu ermitteln, und dann seine quantitative Zusammensetzung genau festzustellen. Nicht nur neu entdeckte Verbindungen verlangen eine solche ausführliche Behandlung, sondern auch längst bekannte können oft nur dadurch sicher erkannt werden.

Der Fortschritt der organischen Chemie ging daher Hand in Hand mit dem der chemischen Analyse.

VI.

Organische Analyse. — Berechnung der Formel. — Bestimmung des Molekulargewichtes. — Rationelle Formeln. — Graphische Formeln.

Wie schon oben erwähnt, verbesserte Berzelius die älteren Methoden für die Analyse organischer Körper, und arbeitete eine Methode aus, die er 1814 veröffentlichte [1]). Sie gab ihm das Mittel, den Nachweis zu führen, dass die organischen Verbindungen denselben stöchiometrischen Gesetzen folgen, wie die unorganischen Körper. Sein Verfahren war jedoch noch mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet, welche keine ganz genaue Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zuliessen.

Es ist das grosse Verdienst Liebig's, die Elementaranalyse organischer Körper so vervollkommnet und vereinfacht zu haben, dass seine Methode bis auf den heutigen Tag keine wesentlichen Veränderungen erfahren hat. Sechs Jahre lang war er unablässig bemüht, dieses Ziel zu erreichen, und erst 1831, als er seinen Kaliapparat beschrieb, erkannte er seine Aufgabe als erfüllt [2]). Er sagt darüber: „Es ist klar, dass man einen vorgesetzten Zweck auf verschiedenen Wegen erreichen kann, und dass die Mittel, welche in dem Folgenden angegeben werden, einer Vervollkommnung wohl fähig sind;

---

[1]) Thomson's Ann. phil. 4, 401. — [2]) Pogg. Ann. 21, 1; Anleit. Anal. organ. Körper, Braunschweig, 1837; Handwörterb. 1842, 1, 357.

allein alle sogenannten Verbesserungen und Vervollkommnungen, welche bis jetzt vorgeschlagen wurden, beweisen nur die Unbekanntschaft mit dem allgemeinen Princip von dem, was man eine Methode nennt."

„In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgestecktes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zn machen; man weicht von vornherein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen von Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre."

„Wir halten uns in dem Folgenden an die Regel von Berzelius, dem erfahrensten Chemiker unserer und wahrscheinlich aller Zeiten, und wir ziehen unter zwei gleich guten Verfahrungsweisen die einfache der complicirten vor."

Nachdem er seine Aufgabe gelöst hatte, war er in den Stand gesetzt, im Verein mit seinen Schülern jene Untersuchungen auszuführen, welche seinem Laboratorium in Giessen bald Weltruhm verschafften.

Als Beispiel einer seiner Analysen wollen wir die des Zuckers wählen, welcher vorher schon von verschiedenen Chemikern analysirt wurde:

	Gay-Lussac und Thénard	Berzelius	Liebig	berechnet
Kohlenstoff . .	41,36	42,7	41,71	42,10
Wasserstoff . .	6,39	6,5	6,45	6,44
Sauerstoff . . .	51,14	50,8	51,84	51,46
	98,89	100,0	100,00	100,00

Dass die beiden letzten Analysen auf 100 stimmen, beruht darauf, dass der Sauerstoff nicht direct bestimmt wurde, sondern sich aus der Differenz ergab.

Liebig fand auch neue Methoden für die Bestimmung des Stickstoffs, von welchen eine zunächst von Dumas und dann von anderen Chemikern vervollkommnet wurde, während wir eine andere, welche allerdings nur in gewissen Fällen benutzt werden kann, sich aber durch Schnelle und Einfachheit auszeichnet, Liebig's Schülern Varrentrapp und Will verdanken.

Wenn man aus den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung einer Verbindung in 100 Theilen berechnet hat, wünscht man zunächst ihre Formel festzustellen. Bei unorganischen Körpern hat dieses gewöhnlich keine Schwierigkeit, da man leicht die Zahlenverhältnisse, in welchen die verschiedenen Atome darin enthalten sind, ermitteln kann. Bei den verwickelten zusammengesetzten organischen Körpern ist es jedoch selten der Fall, wie folgende Beispiele zeigen.

Eine flüchtige Flüssigkeit, die aus Petroleum erhalten wurde, ergab:

Kohlenstoff	83,8
Wasserstoff	16,3
	100,1

dieselbe ist demnach ein Kohlenwasserstoff; indem wir diese Zahlen durch die Atomgewichte theilen,

$$\frac{83,8}{12} = 6,98$$

$$\frac{16,3}{1} = 16,30$$

finden wir, dass der Körper ein Paraffin ist, und da bei der Analyse der Kohlenstoff gewöhnlich etwas zu niedrig und der Wasserstoff etwas zu hoch gefunden wird, so erscheint sehr wahrscheinlich, dass Heptan, C_7H_{16}, vorliegt; aber die Zusammensetzung des Hexans, C_6H_{14}, und die des Octans, C_8H_{18}, weichen nicht viel davon ab:

	Hexan	Heptan	Octan
Kohlenstoff . . .	83,72	84,0	84,21
Wasserstoff . . .	16,28	16,0	15,79
	100,00	100,0	100,00

Ferner ist möglich, dass der Kohlenwasserstoff nicht ganz rein war und Beimengungen von Homologen enthielt, welche mit ihm zusammen vorkommen. Wir können deshalb nur sagen, dass ein Paraffin, wahrscheinlich eines der obigen drei, vorliegt.

In anderen Fällen giebt die Analyse überhaupt keinen Anhaltspunkt für die Aufstellung einer Formel. So wurden bei dem unter dem Namen Aurin bekannten, gelbrothen Farbstoff folgende Zahlen erhalten:

	(1)	(2)	(3)
Kohlenstoff . . .	78,79	78,48	78,42
Wasserstoff . . .	5,00	5,06	4,89
Sauerstoff . . .	16,21	16,46	16,69
	100,00	100,00	100,00

Hieraus kann man eine grosse Anzahl von Formeln berechnen, von welchen hier nur drei aufgeführt werden sollen:

	$C_{13}H_{10}O_2$	$C_{19}H_{14}O_3$	$C_{25}H_{18}O_4$
Kohlenstoff . . .	78,79	78,62	78,53
Wasserstoff . . .	5,05	4,83	4,71
Sauerstoff . . .	16,16	16,55	16,76
	100,00	100,00	100,00

Wir wünschen aber nicht nur die einfachste Formel einer Verbindung zu finden, sondern, wenn irgend möglich, ihre Molekularformel. Dieses kann leicht geschehen, wenn wir das Moleculargewicht bestimmen können; das sicherste Mittel dazu ist, wenn sich der Körper ohne Zersetzung verflüchtigen lässt, seine Dampfdichte zu ermitteln, oder zu finden, was das specifische Gewicht seines Dampfes, auf Wasserstoff als Einheit bezogen, ist; denn diese gefundene Zahl mit zwei vervielfacht giebt, nach Avogrado's Gesetz, das Molekulargewicht.

Ein Chemiker, welcher Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie anstellt, muss daher nicht nur mit den Methoden der Elementaranalyse, sondern auch denen für die Bestimmung der Dampfdichte wohl vertraut sein.

Bis vor Kurzem waren zwei in Gebrauch; die von Gay-Lussac, deren Princip ist, das Volum eines bestimmten Gewichtes von Dampf zu ermitteln, und die von Dumas, nach welcher man das Gewicht eines gegebenen Volums des Dampfes bestimmt. Die erstere konnte aber nur vortheilhaft für sehr leicht flüchtige Körper angewandt werden, während die zweite nicht so beschränkt war, aber den Nachtheil hatte, dass die grössere Menge der Substanz dazu diente, die Luft aus dem Apparat auszutreiben, was bei werthvollen Präparaten in Betracht kam.

Man suchte demnach nach Verbesserungen, und es gelang Hofmann, die Methode von Gay-Lussac so zu verbessern, dass sie bald die alten verdrängte. Später hat Victor Meyer neue Methoden eingeführt, von welchen namentlich eine sich durch Eleganz und Einfachheit auszeichnet, und da sie für irgend eine Temperatur benutzt werden kann, sich jetzt allgemeiner Anerkennung erfreut.

Wenn wir die Zusammensetzung einer organischen Verbindung und ihre Dampfdichte kennen, lässt sich in den meisten Fällen die Molekularformel leicht feststellen. Trotzdem ist die Entscheidung manchmal zweifelhaft.

Zwei einander sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe ergaben folgende Resultate:

	a)	b)
Kohlenstoff	94,1	93,8
Wasserstoff	5,9	6,3
	100,0	100,1
Molekulargewicht .	180,6	189,0

Letztere Mengen enthalten nun:

	a)	b)
Kohlenstoff . . .	169,4	177,3
Wasserstoff . . .	10,6	11,7
	180,0	189,0

Wenn wir diese Zahlen mit den Atomgewichten theilen, so finden wir

kann so in den meisten Fällen die Molekularformel mit mehr oder weniger Sicherheit feststellen. Die meisten Kohlenstoffverbindungen sind aber weder Säuren noch Basen, und in diesem Falle sind wir gezwungen, ihre chemischen Metamorphosen zu untersuchen, sie, wenn möglich, in einfachere Moleküle zu zerlegen, oder sie aus solchen zusammenzusetzen.

Eine solche Verbindung ist Rohrzucker, dessen Zusammensetzung schon oben gegeben wurde. Wie beim Aurin lassen sich auch hier verschiedene Formeln berechnen, z. B. $C_{11}H_{20}O_{10}$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $C_{13}H_{24}O_{12}$ u. s. w. Beim Kochen des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure entstehen gleiche Moleküle Traubenzucker oder Dextrose und Fruchtzucker oder Lävulose, welche sich von einander durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden, aber genau die gleiche Zusammensetzung haben:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	6,6
Sauerstoff	53,4
	100,0

Wenn wir diese Zahlen durch die Atomgewichte theilen, erhalten wir das Verhältniss:

$$C:H:O = 3,3:6,6:3,3 = 1:2:1.$$

Als einfachste Formel ergiebt sich also CH_2O, welches aber nicht die Molekularformel sein kann; denn eine so einfache Verbindung muss sehr leicht flüchtig sein, und wir kennen dieselbe; sie ist Formaldehyd, welcher bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, während die Zucker nicht flüchtig sind, sondern sich beim Erhitzen vollständig zersetzen, was auf ein hohes Molekulargewicht hindeutet.

Wenn wir die bei der Analyse des Rohrzuckers erhaltenen Zahlen ebenfalls durch die Atomgewichte theilen, so finden wir das Verhältniss:

$$C:H:O = 3,5:6,4:3,2.$$

Hieraus geht hervor, dass derselbe in die zwei anderen Zucker durch Aufnahme der Elemente des Wassers zerlegt

wird; wie viel aber dabei ins Spiel kommt, können wir nicht aus den Zahlen ersehen.

Traubenzucker und Fruchtzucker stimmen darin überein, dass sie bei der Gährung in gleiche Moleküle Kohlendioxid, CO_2, und Weingeist, C_2H_6O, zerfallen, weshalb ihre Molekularformel nicht kleiner als $C_3H_6O_3$ sein kann. Wenn wir nun berechnen, wie viele Atome Wasserstoff und Sauerstoff auf je drei Atome Kohlenstoff im Rohrzucker kommen, so kommen wir zur Formel $C_3H_{5,5}O_{2,75}$, und da die Anzahl der Wasserstoffatome eine gerade Zahl sein muss, ergiebt sich für Rohrzucker die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche die Bildung der zwei anderen Zucker einfach erklärt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Andere Thatsachen führen zu derselben Formel. So hat Liebig gezeigt, dass, wenn man eine Zuckerlösung mit Kaliumpermanganat erwärmt, sich normales Kaliumoxalat, Mangandioxid und Wasser nach folgender Gleichung bilden[1]):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12\,KMnO_4 = 6\,K_2C_2O_4 + 12\,MnO_2 + 11\,H_2O.$$

Ob aber die einfachsten Formeln für die verschiedenen Zucker auch das Molekulargewicht darstellen, geht aus Obigem nicht hervor, erscheint aber aus Folgendem höchst wahrscheinlich.

Mit den Zuckerarten nahe verwandt ist der in der Manna enthaltene Mannit, dessen Molekül daher wahrscheinlich sechs Atome Kohlenstoff oder ein Vielfaches enthält. Seine Analyse führt zur einfachsten Formel $C_6H_{14}O_6$, die auch die Molekularformel sein muss, denn die doppelte $C_{12}H_{28}O_{12}$ ist ganz unzulässig, da keine Kohlenstoffverbindung mehr Wasserstoffatome enthalten kann, als ein Paraffin mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen; die Grenze ist durch die Formel C_nH_{2n+2} gezogen. Die weitere Untersuchung des Mannits ergab, dass er der Alkohol eines sechswerthigen Radicals ist und die Formel $C_6H_8(OH)_6$ hat, oder als Derivat des Hexans

[1]) Handwörterb. Chem. 1842, 1, 395.

zu betrachten ist, in welches er sich leicht verwandeln lässt, wenn man ihn mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt:

$$C_6H_8(OH)_6 + 12HJ = C_6H_{14} + 6H_2O + 6J_2.$$

Ferner ist gefunden worden, dass Traubenzucker und Fruchtzucker, wenn man sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, sich mit Wasserstoff zu Mannit verbinden, und demnach wohl die Molekularformel $C_6H_{12}O_6$ haben.

Als letztes Beispiel wollen wir das oben erwähnte Aurin nehmen; dasselbe entsteht, wenn man Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure erhitzt. Da unter diesen Umständen letztere in Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zerfällt, so müssen wir annehmen, dass eines derselben mit dem Phenol in Wirkung tritt. Versuchen wir nun seine Bildung durch eine einfache Gleichung zu erklären, so finden wir, dass nur die folgende dem Genüge leistet:

$$3C_6H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2H_2O.$$

Die weitere Untersuchung des Aurins hat diese Molekularformel bestätigt. Mit Wasserstoff vereinigt es sich zu Leukaurin oder Trihydroxytriphenylmethan, $C_{19}H_{13}(OH)_3$, in welchen man die Hydroxyle durch Wasserstoff ersetzen kann und so zu Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$, gelangt, dessen Formel auf verschiedene Weise festgestellt worden ist, und welches wieder leicht in Leukaurin und Aurin verwandelt werden kann.

Nachdem die empirische Molekularformel einer Verbindung festgestellt worden ist, ist das nächste Bestreben, eine rationelle Formel zu finden. Diesen Ausdruck hat Berzelius eingeführt; er verstand darunter eine Formel, welche die chemische Constitution darstellt, in anderen Worten, ihren Beziehungen zu anderen Verbindungen Ausdruck giebt, oder ihre Vergangenheit und Zukunft andeutet. Für den theoretischen Chemiker hat die existirende Substanz nur untergeordnetes Interesse; er wünscht zu wissen, was die Beziehungen eines Körpers zu dem sind, was er früher war und zu dem, was er werden kann.

„Dabei kann natürlich eine Beschreibung des bestehenden Körpers, eine Aufzählung seiner physikalischen Eigenschaften, nicht umgangen werden, denn diese Eigenschaften dienen uns als Merkmale, an welchen wir einen Körper erkennen, und als Kriterien seiner Reinheit; sie sind, so zu sagen, das Signalement des Körpers“ [1]).

Streng genommen gehören sie nicht in das Gebiet der reinen Chemie, und in nicht sehr entfernter Zeit werden sie als besonderer Zweig der Wissenschaft in der Mineralogie behandelt werden.

Wir haben schon oben gesehen, wie mit dem Fortschritt der Chemie die rationellen Formeln sich fortwährend änderten, und man zur Annahme gelangte, eine Verbindung könne verschiedene rationelle Formeln haben. So sagt Kekulé 1859: „Welche der verschiedenen rationellen Formeln man für bestimmte Fälle gerade gebrauchen will, ist wesentlich eine Folge der Zweckmässigkeit. Die Berechtigung zur Annahme verschiedener rationeller Formeln für dieselbe Substanz kann nach den seither gegebenen Betrachtungen nicht bezweifelt werden. Dabei muss man natürlich im Auge behalten, dass die *rationellen Formeln* nur Umsetzungsformeln, aber keine Constitutionsformeln sind, dass sie nichts anderes sind als Ausdrücke für die Metamorphosen der Körper, und Vergleiche der verschiedenen Substanzen unter einander; dass sie aber in keiner Weise die Constitution, d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung, ausdrücken sollen“ [2]).

Und doch stellte er zu derselben Zeit die zwei Sätze auf, welche die Grundlage unserer jetzigen Theorie bilden, dass Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist, und seine Atome die Eigenschaft haben, sich mit einander zu verbinden [3]).

Etwas später veröffentlichte Couper ähnliche Ansichten und zwar, wie es scheint, ohne dessen Abhandlung zu kennen. Er sagt: „Die Wahlverwandtschaft des Kohlenstoffs ist namentlich durch folgende Züge charakterisirt.“

---

[1]) Kekulé, Lehrb. 1, 4. — [2]) Lehrb. 1, 157. — [3]) Ibid. 161; Ann. Chem. Pharm. 106, 151.

1) „Er verbindet sich mit gleichen Aequivalenten Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. s. w., welche Elemente sich gegenseitig vertreten können, um dem Verbindungsvermögen des Kohlenstoffs zu genügen“ [1]);

2) „er verbindet sich mit sich selbst.“

„Aus diesen beiden Eigenschaften des Kohlenstoffs lassen sich, meiner Ansicht nach, alle Eigenthümlichkeiten, welche die organische Chemie darbietet, erklären. Auf die zweite Eigenschaft ist, wie ich glaube, hier zum erstenmal aufmerksam gemacht worden; dieselbe scheint mir über die wichtige und bisher unerklärte Thatsache der Anhäufung der Kohlenstoffmoleküle in den organischen Verbindungen Aufschluss zu geben. In den Verbindungen, in welchen 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w. Kohlenstoffmoleküle an einander gebunden sind, ist es der Kohlenstoff, welcher dem Kohlenstoff als Band dient“ [2]).

Solche Betrachtungen führten zu dem Gesetz der Atomverkettung.

Während man früher annahm, dass die verschiedenen Atome, welche ein Molekül bilden, dadurch zusammengehalten werden, dass ein jedes alle anderen oder eine gewisse Anzahl derselben anzieht, welche wieder eine gegenseitige Anziehung auf es ausüben und an seinem Platze halten, sind wir jetzt zu der Ueberzeugung gelangt, dass sich diese Anziehung nur von Atom zu Atom erstreckt. Die Atome sind, bildlich ausgedrückt, zu einer Kette zusammengereiht, in welcher ein Glied an dem anderen haftet; wird eins herausgenommen und nicht durch ein anderes ersetzt, so zerreisst die Kette, oder es tritt Zersetzung der Verbindung ein.

Die Glieder einer solchen Kette bestehen nicht aus gleichwerthigen Atomen; ein einwerthiges hat nur eine Haspe, ein zweiwerthiges zwei u. s. w.

Die Constitution der Kohlenstoffverbindungen findet nun eine einfache Erklärung.

---

[1]) Couper nahm für Sauerstoff und Schwefel noch die alten Atomgewichte an. — [2]) Ann. Chim. Phys. (3) 53, 469; Ann. Chem. Pharm. 110, 46.

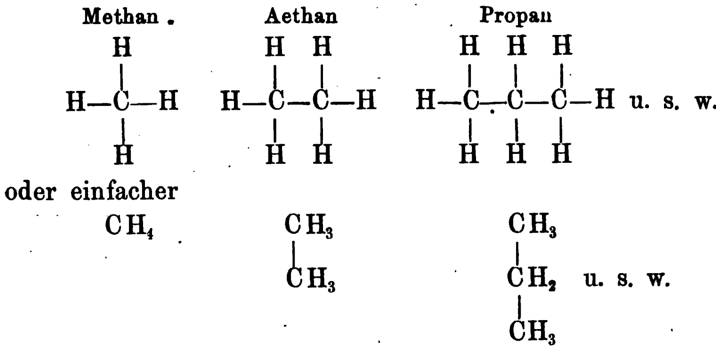
Nach Kekulé ist der einfachste und deshalb wahrscheinlchste Fall einer Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen offenbar der, „dass eine Verwandtschaftseinheit des einen Kohlenstoffatoms mit einer Verwandtschaftseinheit des anderen in Verbindung tritt. Von den 2×4, also 8 Verwandtschaftseinheiten der zwei Kohlenstoffatome werden also zwei verwendet, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin sechs Verwandtschaftseinheiten übrig, die durch die Verwandtschaft anderer Atome gebunden werden können. Mit anderen Worten, eine Gruppe von 2 in der Weise aneinander gelagerten Kohlenstoffatomen wird sechsbasisch oder sechsatomig sein; sie wird mit 6 Atomen eines einatomigen Elementes eine Verbindung bilden, oder überhaupt mit so viel Atomen, dass die Summe der chemischen Einheiten dieser $= 6$ ist.“

„Treten mehr als zwei Kohlenstoffatome zusammen, so können die neu hinzutretenden sich in derselben Weise anlagern, wiederum also so, dass $^1/_4$ der Verwandtschaftskraft des einen Atoms durch $^1/_4$ der Verwandtschaft eines anderen gebunden wird. Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom wird also die Basicität der Gruppe um zwei Einheiten erhöht.“

„Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome wird also ausgedrückt durch:

$$2 + n\,(4 - 2) = 2 + 2n.\text{“}$$

Wir erhalten so die homologe Reihe der Paraffine, deren Constitution sich auf folgende Weise graphisch darstellen lässt:



Indem wir nun in einem Paraffin ein Atom Wasserstoff durch ein Element oder eine einwerthige Atomgruppe ersetzen, erhalten wir die Verbindungen der einwerthigen Alkoholradicale.

Couper hat schon ähnliche graphische Formeln benutzt, während die, welche Kekulé in seinem Lehrbuche giebt, davon verschieden sind.

Andere Chemiker, welche das Gesetz der Atomverkettung weiter entwickelten, bedienten sich wieder anderer Schreibweisen, um die Verkettung der Atome oder der Structur der Körper zu erklären, und machten später Prioritätsrechte, doch ohne Berechtigung, geltend. Lothar Meyer hat treffend bemerkt: „Mit der Auffindung jener beiden Sätze (S. 95) waren die auf Grundlagen derselben aufzustellenden Formeln aller möglichen Verbindungen (des Kohlenstoffs) gegeben. Die Aufstellung dieser Formeln war auf ein längst gelöstes Problem der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung zurückgeführt, dessen Anwendung auf concrete Fälle weder ungewöhnlichen Scharfsinn, noch grosse erfinderische Begabung voraussetzt. Ob ein Chemiker die Reihe der Zeichen, welche die auf Grund jener beiden Sätze ermittelte Ordnung der Atome schematisch ausdrücken sollen, von links nach rechts, wie sonst in Europa üblich, oder wie die Hebräer von rechts nach links, oder gar chinesisch von oben nach unten schreiben will, ist lediglich Sache des Geschmacks und der Bequemlichkeit, mithin von sehr untergeordneter Bedeutung“ [1]).

Bei Vorlesungen benutzt man auch häufig Modelle, von denen die von Kekulé am bekanntesten sind. Dieselben bestehen aus Holzkugeln von verschiedener Farbe, welche die Atome darstellen, und deren chemischer Werth durch die Anzahl der darin befestigten Drähte repräsentirt wird. Indem man sie in geeigneter Form zusammen verbindet, erhält man glyptische Formeln.

Eminente Chemiker haben sich gegen den Gebrauch solcher Modelle ausgesprochen, weil der Schüler dadurch falsche Ein-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **145**, 124.

drücke über die Gestalt der Atome erhielte oder sich einbilden könne, dieselben würden durch materielle Bande zusammengehalten. Dalton benutzte schon würfelförmige Holzklötze von verschiedener Farbe, um seine Atomtheorie zu illustriren, und es kam auch der Fall vor, dass auf die Frage, was die Atomtheorie sei, die Antwort erfolgte: „Atome sind viereckige Holzblöcke, welche Dr. Dalton erfunden hat."

Wir könnten aber gerade so gut den Gebrauch von Modellen, welche das Parallelogramm der Kräfte illustriren, verwerfen, oder wie Henry Watts sagt, den des Globus, da der Schüler möglicherweise sich eigenthümliche Vorstellungen über den messingernen Meridian oder den hölzernen Horizont machen könne [1]).

Um die Constitution einfacher Verbindungen zu erklären, sind graphische oder glyptische Formeln kaum nöthig; aber sie erweisen sich sehr nützlich bei Körpern von mehr verwickelter Zusammensetzung und namentlich, um die Constitution der zahlreichen Verbindungen zu erläutern, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben.

---

[1]) Fownes' Chem. 12. Ed. 1, 258.

VII.

Methoden zur Feststellung der Constitution organischer Verbindungen. — Geschichte der Milchsäure. — Isomerie.

Als einfache Beispiele, wie die Constitution organischer Verbindungen ermittelt wird, wollen wir Weingeist, C_2H_6O, und Essigsäure, $C_2H_4O_2$, nehmen. Wie Frankland gezeigt hat, kann Weingeist oder Aethylalkohol leicht in Aethan verwandelt werden. Erhitzt man ihn mit Jodwasserstoff, so bildet sich Aethyljodid:

$$C_2H_6O + HJ = C_2H_5J + H_2O.$$

Dasselbe geht beim Erhitzen mit Wasser und Zink in Aethan oder Aethylwasserstoff über:

$$C_2H_5J + H_2O + Zn = C_2H_6 + Zn(OH)J.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Aethan bildet sich Aethylchlorid:

$$C_2H_6 + 2Cl = C_2H_5Cl + HCl.$$

Erhitzt man letzteres mit Kalilauge, so entsteht wieder Aethylalkohol:

$$C_2H_5Cl + KOH = C_2H_5.OH + KCl.$$

Derselbe ist demnach als Aethan aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch das einwerthige Radical Hydroxyl ersetzt ist. Durch Oxydation geht er in Essigsäure über, indem ein Sauerstoffatom an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen tritt. Die Frage ist nun, welche zwei von den sechs ersetzt werden. Die Essigsäure enthält nun, wie der Alkohol, das Radical Hydroxyl, was sich aus verschiedenen Reactionen ergiebt, wie die Einwirkung von Phosphorchlorid, welches im Allgemeinen Hydroxyl durch Chlor ersetzt und daher den

Weingeist in Aethylchlorid und die Essigsäure in Acetylchlorid, C_2H_3OCl, verwandelt, das von Wasser in Salzsäure und Essigsäure zerlegt wird. Letztere entsteht demnach aus Weingeist, indem Wasserstoff im Aethyl ersetzt wird, was in dreierlei Weise stattfinden kann, wie folgende Formeln zeigen:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} HC{=}O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{r} O\!<\!\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \end{array} \\ | \;\; \\ OH \end{array}$$

Um eine Wahl zu treffen, benutzt man, wie auch in ähnlichen Fällen, zwei allgemeine Methoden. Man versucht, den Körper in kleinere Moleküle von bekannter Constitution zu zerlegen oder aus solchen aufzubauen.

Erhitzt man Essigsäure mit überschüssigem Alkali, so bildet sich Sumpfgas und ein Carbonat:

$$C_2H_3NaO_2 + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Leitet man einen galvanischen Strom durch eine concentrirte Lösung von Kaliumacetat, so entstehen saures Kaliumcarbonat, freier Wasserstoff und Aethan:

$$2C_2H_3O_2K + 2H_2O = 2KHCO_3 + H_2 + C_2H_6.$$

Der hierbei stattfindende Vorgang ist leicht zu erklären. Wenn ein Salz der Elektrolyse unterworfen wird, zerfällt es zunächst in das Metall und den Rest des Moleküls. Im obigen Falle wird also Kalium frei, welches das Wasser zersetzt, während die Gruppe $C_2H_3O_2$ in Kohlendioxid und die Gruppe Methyl, CH_3, zerfällt; letztere kann aber im freien Zustande nicht existiren, weshalb sich zwei mit einander zu Aethan verbinden.

Aus diesen Zersetzungen ergiebt sich nun mit der grössten Wahrscheinlichkeit, dass ein Kohlenstoffatom der Essigsäure nur mit Wasserstoff verbunden ist, und ihre Constitution durch die erste Formel ausgedrückt wird, welche die Bildung von Sumpfgas und Aethan einfach erklärt:

$$\begin{array}{llll} CH_3 & \ldots\ldots\ldots & & CH_3 \\ + & & & + \\ CO_2 & |\, H \ldots\ldots & H\,| & CO_2 \end{array}$$

Als weiteren Beweis haben wir ihre synthetische Bildung aus Methylverbindungen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylalkohol entsteht Methyljodid, welches durch Erhitzen mit Kaliumcyanid in Methylcyanid oder Acetonitril übergeht, und kocht man dieses mit Kalilauge, so erhält man Kaliumacetat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{\equiv}N \end{matrix} + HOK + HOH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ OK \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!N$$

Die abgekürzte graphische Formel der Essigsäure, $CH_3.CO.OH$, ist mit der von Berzelius und der in der Typentheorie benutzten identisch. Nach dem ersteren ist sie eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure, und nach der letzteren kann sich Carbonyl mit Methyl zu $CO.CH_3$ verbinden und diese Gruppe ein Atom Wasserstoff in einem Molekül Wasser ersetzen, während wir ihre Constitution jetzt erklären, indem wir annehmen, dass sie zwei Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthält, dass das eine Atom mit drei Atomen Wasserstoff verbunden ist, und das andere mit zwei Atomen Sauerstoff in der Art, dass eines der letzteren mit seinen beiden Verbindungseinheiten an Kohlenstoff gekettet ist, das andere aber nur mit einer, und seine zweite Verbindungseinheit durch Wasserstoff gesättigt ist.

Ein anderes lehrreiches Beispiel bietet uns die Milchsäure dar, da es sehr schön zeigt, wie die Theorie der Typen allmälig in die der Atomverkettung überging. Dieselbe wurde 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt, später von Berzelius und namentlich von Liebig und Mitscherlich ausführlich untersucht, die ihre Zusammensetzung feststellten, welche zur Formel $C_3H_6O_3$ führte. Dieselbe wurde dann durch die von Strecker entdeckte Synthese, welche weiter unten besprochen wird, bestätigt. Gerhardt aber erhöhte sie auf die doppelte, womit die meisten Chemiker übereinstimmten, bis Wurtz fand, dass sie auch durch Oxydation von Propylglycol, dem Alkohol des zweiwerthigen Radicals Propylen, C_3H_6, entsteht, und ihre Bildung daher ganz analog der von Essig-

säure aus Aethylalkohol ist. Er drückte daher die Beziehungen dieser Körper zu einander durch folgende typische Formeln aus:

Aethylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$

Propylglycol $\left.\begin{matrix}C_3H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Milchsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Da die Essigsäure einbasisch ist, so folgerte Wurtz, dass die Milchsäure zweibasisch sei; eine Bestätigung dieser Ansicht fand er darin, dass sie von Phosphorpentachlorid in Lactylchlorid, $C_3H_4OCl_2$, verwandelt wird. Durch Einwirkung von Weingeist lieferte dasselbe Chlormilchsäureäther[1]):

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\C_3H_4O\end{matrix}\right\}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Kolbe trat diesen Anschauungen entgegen; nach ihm sind die Glycole keine Alkohole, da sie keine Aldehyde liefern, sondern müssen als Oxydhydrate aufgefasst werden. Propylenglycol ist Propylenoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}CO.H_2O$, und Milchsäure muss als Oxypropionsäure, $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\OH\end{matrix}\right\}CO.OH$, aufgefasst werden oder Propionsäure, in welcher ein Atom Wasserstoff durch Wasserstoffperoxid ersetzt ist[2]). Die Annahme, dass letzteres die Rolle eines einfachen Elementes spiele, und Wasserstoff vertreten könne, erscheine im ersten Augenblick so paradox und unwahrscheinlich, dass er auf lebhaften Widerspruch gefasst sei. Aber in der neueren Chemie seien ganz ähnliche Fälle, wie die Vertretung von Wasserstoff durch Chlor oder Unter-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 107, 194. — [2]) Er schrieb mit Aequivalentgewichten die Formeln in folgender Weise: Propylglycol, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2.2HO$, und Milchsäure, $HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)C_2O_2, O\right.$.

salpetersäure, nicht minder paradox erschienen, und hätten doch nachher allgemeine Anerkennung gefunden.

Lactylchlorid ist nach ihm Chlorpropionylchlorid und der daraus erhaltene Aether der der Chlorpropionsäure. Zu derselben Zeit lieferte Ulrich in Kolbe's Laboratorium den experimentellen Beweis dafür. Nach Wurtz soll das Chlorid bei der Zersetzung mit Wasser wieder Milchsäure liefern; Ulrich fand aber, dass dieses nur in Gegenwart einer starken Base stattfindet, Wasser allein aber es in Salzsäure und Chlorpropionsäure zerlegt, welche er durch freiwerdenden Wasserstoff zu Propionsäure reducirte. Wie diese sind auch Chlorpropionsäure und Oxypropionsäure einbasisch [1]).

Wurtz erwiderte darauf, dass die Substitution der Gruppe HO für Chlor und demnach Wasserstoff etwas längst Bekanntes sei. Er fasse sie einfach als einen Wasserrest auf, sie als Wasserstoffperoxid zu betrachten, sei eine ganz ungerechtfertigte Hypothese [2]).

Das Argument, dass man die Aldehyde der Glycole nicht dargestellt habe, sei ohne Bedeutung; denn der des Methylalkohols sei ebenso unbekannt.

Ferner existirten Lactate, welche zwei Aequivalente eines Metalles enthalten, wie das von Brüning erhaltene Zinnlactat [3]) und andere.

Als neuen und überzeugenden Beweis für die zweibasische Natur der Milchsäure führte er an, dass es ihm gelungen sei, den Diäthyläther der Milchsäure darzustellen, was ja nach Gerhardt für eine zweibasische Säure höchst charakteristisch ist.

Zugleich macht er jetzt einen Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit. Folgende Verbindungen sind zweiatomig:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 257. — [2]) Répert. Chim. 1, 343. — [3]) Dasselbe hat wahrscheinlich folgende Constitution:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.O \\ | \\ CO.O \end{matrix} \!\!>\! Sn = Sn \!<\!\! \begin{matrix} O.CH.CH_3 \\ | \\ O.CO \end{matrix}$$

Glycol	Glycolsäure	Oxalsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Glycol ist ein neutraler Körper, Glycolsäure eine stark einbasische und Oxalsäure eine stark zweibasische Säure, da die Basicität mit der Zunahme von Sauerstoff entsprechend zunimmt. Die von Debus entdeckte Glycerinsäure betrachtet er als eine einbasische, dreiatomige Säure:

Glycerin	Glycerinsäure
$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Die Milchsäure entspricht ihrer Bildung nach der Glycolsäure und verhält sich wie diese als starke einbasische Säure. Aus oben angeführten Gründen nimmt Wurtz jedoch an, dass sie auch als schwache zweibasische Säure fungiren kann[1]).

Wie schon erwähnt, stellte Strecker die Milchsäure synthetisch dar. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure erhielt er Alanin, das von salpetriger Säure in Milchsäure verwandelt wird. Kolbe erkannte dasselbe als Amidopropionsäure und erhielt es durch Erhitzen von Chlorpropionsäureäther mit Ammoniak, während Lautemann in seinem Laboratorium die Milchsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff zu Propionsäure reducirte.

Alle diese Verbindungen, sagt Kolbe, stehen im nächsten Zusammenhange, sie sind gleich constituirt oder gehören demselben chemischen Typus an, da sie sich durch die einfachsten Substitutionsprocesse vor- und rückwärts in einander verwandeln lassen. Wurtz meint, dass der von ihm gewählte Name Chlormilchsäureäther ebenso passend sei wie Chlorpropionsäureäther; der erste drücke aus, dass man das Chlor durch zusammengesetzte Radicale ersetzen könne, und der zweite, dass er den Uebergang von der Milchsäurereihe in die Propionsäurereihe bilde. Man könne daher der Verbindung zwei rationelle

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 13. Mai 1859.

Formeln beilegen, je nach den Reactionen, welche man ausdrücken wolle:

Chlormilchsäureäther	Chlorpropionsäureäther
$\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ Cl	$\left.\begin{matrix} C_3H_4ClO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$

„Ich bekenne", sagt Kolbe, „dass ich ein so weites chemisches Gewissen nicht besitze und ein solches Dogma niemals unterschreiben möchte, auch wenn mehr als eine schwache Hypothese auf dem Spiele stände. Ich bin der Ansicht, dass Wurtz mit jenen Worten seiner Hypothese selbst das Urtheil gesprochen hat."

„Einer Verbindung gleichzeitig zwei verschiedene rationelle Formeln vindiciren, d. h. auszusagen, dass sie bald diese, bald jene Körpergruppe als nähere Bestandtheile, vielleicht sogar auch noch auf verschiedene Weise mit einander verbunden enthalte, wie Wurtz' beide Formeln für den Chlorpropionsäureäther ausdrücken, heisst etwas Unmögliches zu behaupten."

Er fasst nun die Propionsäure und Milchsäure als Derivate der Kohlensäure auf[1]):

$[C_2O_2]O_2$ Kohlensäure.

$HO.(C_4H_5)[C_2O_2], O$ Aethylkohlensäure oder Propionsäure.

$HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$ Oxyäthylkohlensäure oder Milchsäure.

Zweibasische Säuren bilden neutrale und saure Salze oder Aether, einbasische Amidosäuren und Diamide. Milchsäure thut dieses nicht; Zinnsalze und die Salze anderer schwerer Metalle eignen sich durchaus nicht, um die Sättigungscapacität einer Säure zu bestimmen; das Aethyllactat von Wurtz ist der Aethyläther der Oxyäthylpropionsäure u. s. w.[2]).

Wurtz erwiderte hierauf, dass aus seinen Versuchen unzweifelhaft hervorgehe, die Milchsäure sei eine, wenn auch

[1]) C = 6; O = 8. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 223.

schwache, zweibasische Säure und führt als weiteres Argument an, dass sie beim Erhitzen ein Anhydrid gebe, wie andere zweibasische Säuren, während keine einzige einbasische Säure bekannt sei, welche sich beim Erhitzen in Wasser und in Anhydrid spalte [1]).

Kolbe fasste die Constitution der Milchsäure richtig auf; aber ihm entging ihre nahe Beziehung zu Propylglycol; er konnte nicht zur Einsicht gelangen, dass Glycole die Alkohole zweiwerthiger Radicale sind.

Während diese Streitfrage noch im Gange war, veröffentlichte Kekulé die erste Lieferung seines Lehrbuches, worin er zeigte, wie leicht man die Constitution der Milchsäure erklären kann, wenn man von den Radicalen auf die Atome zurückgeht. Obgleich er noch typische Formeln gebrauchte, so lassen sich dieselben leicht in graphische umschreiben [2]).

Milchsäure enthält zwei typische oder extraradicale Wasserstoffatome, welche sich von einander unterscheiden wie das der Essigsäure von dem des Alkohols. Das erstere wird daher leicht, wie bei anderen monobasischen Säuren, durch Metalle ersetzt, das zweite aber durch Säureradicale. Milchsäure ist demnach zugleich einbasische Säure und Alkohol; sie ist Propionsäure, in welcher ein Atom Wasserstoff des Aethyls durch Hydroxyl ersetzt ist und hat daher die Formel $C_2H_4(OH)CO.OH$. Phosphorchlorid verwandelt sie in Chlorpropionylchlorid, $C_2H_4Cl.COCl$, welches, gleich anderen Säurechloriden, von Wasser in Chlorpropionsäure, $C_2H_4Cl.CO.OH$, und Salzsäure zerlegt wird.

Wenn wir Aethylchlorid mit Kali erhitzen, so bildet sich Aethylalkohol; ebenso geht die Chlorpropionsäure bei dieser Reaction in Oxypropionsäure oder Milchsäure über, und gerade wie Ammoniak das Aethylchlorid in Aethylamin verwandelt, führt es die Chlorpropionsäure in Amidopropionsäure über.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 59, 161. — [2]) Ladenburg, Entwickl. Chem., 2. Aufl., 278.

Erhitzt man einen Alkohol mit einer Säure, so entsteht ein Ester; Weingeist und Essigsäure liefern Aethylacetat oder Essigsäureester:

$$CH_3.CO.OH + HO.C_2H_5 = CH_3.CO.O.C_2H_5 + H_2O.$$

Wird Milchsäure für sich erhitzt, so findet eine ähnliche Reaction statt, da sie zugleich Alkohol und Säure ist; es entsteht der als ihr Anhydrid oder Lactid bezeichnete Doppeltester:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO.CO\diagdown \\ HO\diagup\end{matrix}C_2H_4 = C_2H_4\begin{matrix}\diagup O.CO\diagdown \\ \diagdown CO.O\diagup\end{matrix}C_2H_4 + 2H_2O.$$

Um eine graphische Formel für Milchsäure zu erhalten, ist nur noch erforderlich, die Constitution der Gruppe C_2H_4 zu kennen, welche nur durch eine der folgenden Formeln dargestellt werden kann:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ -CH \\ |\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH_2 \\ | \\ -CH_2\end{matrix}$$

Diese Frage ist leicht zu beantworten. Milchsäure wird durch Oxydation in Kohlendioxid und Essigsäure gespalten; letztere enthält Methyl, welches folglich auch in der Milchsäure enthalten sein muss, da es sich keinesfalls durch Oxydation bilden kann. Zu demselben Schluss führt die Synthese der Milchsäure von Strecker, welche sich noch einfacher gestaltet, wenn man ein Gemisch von Aldehyd und Blausäure mit Salzsäure erhitzt. Aldehyd entsteht durch Oxydation von Weingeist; er verbindet sich mit Sauerstoff zu Essigsäure und mit Wasserstoff wieder zu Weingeist, wodurch seine Constitution gegeben ist. Bringt man ihn mit Cyanwasserstoff zusammen, so bildet sich Oxypropionitril:

$$\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CHO\end{matrix} + HCN = \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CN\end{matrix}$$

Dasselbe geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Oxypropionsäure oder Milchsäure über:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CN \end{array} + HCl + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_4Cl$$

Der Theorie nach kann deshalb eine mit der Milchsäure gleich zusammengesetzte Verbindung existiren:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Dieselbe ist bekannt, und wie schon früher erwähnt, finden wir unter den Kohlenstoffverbindungen eine grosse Anzahl von Körpern, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene chemische oder physikalische Eigenschaften besitzen.

Das erste Beispiel wurde 1820 von Dalton beobachtet, welcher in dem Gas, das durch trockene Destillation fetter Oele erhalten wird, einen Kohlenwasserstoff fand, der sich wie das ölbildende Gas mit Chlor verbindet. Er vermuthete, dass derselbe im Atom zweimal so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalte, als das letztere, und sprach dieses noch bestimmter aus, als im folgenden Jahre sein Freund W. Henry einen solchen Kohlenwasserstoff auch im Steinkohlengas nachwies, indem er sagte, der im Oelgas enthaltene Kohlenwasserstoff sei eine Verbindung *sui generis*, welche die Elemente wohl in demselben Verhältniss enthalte, wie im ölbildenden Gas, aber sein Atom bestehe wohl aus zwei Atomen des letzteren [1].

Diese Vermuthung wurde bald von Faraday bestätigt. Das Oelgas, welches 1815 von Taylor zur Beleuchtung eingeführt wurde, erhielt den Namen tragbares Gas (*portable gas*), da es unter einem Druck von 30 Atmosphären in kupferne Cylinder eingepumpt wurde, welche man den Consumenten in

[1] Mem. Manch. Lit. Phil. Soc. (2) 4, 81.

die Häuser schickte. Bei dieser Verdichtung wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche Faraday 1825 untersuchte und darin zwei neue Kohlenwasserstoffe fand. Einen, der jetzt als Benzol bekannt ist, nannte er Doppelt-Kohlen-Wasserstoff (*Bicarburet of Hydrogen*); dem zweiten, welcher unter gewöhnlichem Druck gasförmig ist, gab er keinen Namen, stellte aber seine Zusammensetzung und sein specifisches Gewicht fest, wodurch Dalton's Vermuthung bestätigt wurde, sowie auch dadurch, dass der neue Kohlenwasserstoff sich wie ölbildendes Gas mit dem gleichen Raumtheil Chlor vereinigt [1]).

Kurz vorher hatte Liebig nachgewiesen, dass die Salze der Knallsäure dieselbe Zusammensetzung haben, wie die entsprechenden der Cyansäure [2]), worauf Faraday in seiner Abhandlung hinwies und die Meinung aussprach, dass man wohl bald mehr solcher Körper, die bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften haben, kennen lernen würde.

Trotz dieser von bedeutenden Chemikern aufgefundenen Thatsachen war man zur Annahme geneigt, dass bei der Analyse dieser Verbindungen irgend ein Fehler unterlaufen sei. Berzelius konnte sich nicht zu der Ansicht bekennen, dass es Körper gebe, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene Eigenschaften haben. Sein Charakter war ganz verschieden von dem Dalton's, welcher nicht zögerte, die kühnsten Speculationen auf die Ergebnisse weniger und oft nicht sehr genauer Versuche zu bauen, während Berzelius, dessen Arbeiten sich durch eine kaum je übertroffene Genauigkeit auszeichnen, seine Meinung dahin aussprach, dass man sich vor voreiligen Schlussfolgerungen hüten müsse; dass nur, wenn eine grössere Anzahl von Verbindungen, für welche man, bei gleicher Zusammensetzung, verschiedene Eigenschaften annehme, genau untersucht worden seien, sich die Frage entscheiden lasse. Dazu seien aber die Kohlenwasserstoffe am wenigsten geeignet, weil sie die Elemente nicht in einfachen Atomver-

---

1) Phil. Trans. 1825, 440. — 2) Ann. Chim. Phys. 24, 294; Gay-Lussac und Liebig, 25, 285.

hältnissen enthielten, und zwei oder mehr derselben daher bei der Analyse ziemlich übereinstimmende Resultate geben könnten, ohne wirklich dieselbe Zusammensetzung zu haben [1]).

Als aber Wöhler 1828 die merkwürdige Beobachtung machte, dass sich das cyansaure Ammoniak ohne Gewichtsveränderung leicht in Harnstoff verwandelt, und Berzelius 1830 selbst fand, dass Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung haben und sich in genau denselben Verhältnissen mit Basen verbinden, gab er das alte Axiom auf, dass chemische Verbindungen, welche dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung haben, dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften haben müssen. Die Lehre vom Isomorphismus erhalte jetzt eine Erweiterung, indem die gleiche Anzahl derselben Elemente, in ungleicher Weise zusammengefügt, nicht nur Verbindungen von ungleicher Krystallform, sondern auch verschiedenen chemischen Eigenschaften entstehen lassen könne.

Verbindungen der letzteren Art nannte er isomer (ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt) [2]), und bald nachher unterschied er die, welche verschiedene Molekulargewichte haben, als polymere Verbindungen, von denen, welche dasselbe Molekulargewicht, aber verschiedene Eigenschaften haben, und die er metamere Verbindungen nannte [3]).

Seitdem sind wir mit einer sehr grossen Anzahl solcher Körper bekannt geworden. Viele derselben, wie die isomeren Alkohole und fetten Säuren, sah Kolbe's prophetisches Auge voraus; aber seine Theorie verleitete ihn auch häufig zu Voraussagungen, welche mit dem Gesetz der Atomverkettung nicht im Einklang waren und daher nicht erfüllt wurden. Heute können wir durch dieses Gesetz die meisten Fälle von Isomerie in einfacher Weise erklären; gewisse scheinbare Ausnahmen sind mit dem Fortschritt der Wissenschaft verschwunden, und andere werden dasselbe Schicksal haben.

Wir dürfen nicht vergessen, dass unsere heutige Theorie

---

[1]) Jahresber. 1825. — [2]) Ibid. 1830; Pogg. Ann. 19, 326. — [3]) Jahresbericht 1831.

kein Dogma ist, sondern sich fortwährend nach den Gesetzen der Dialektik verändert.

Der Fortschritt, welcher seit den letzten 30 Jahren gemacht wurde, zeigt sich am besten, wenn wir unsere heutigen Ansichten mit den früheren vergleichen. Kekulé sagt[1]:

„Man bezeichnet allgemein diejenigen Körper als isomer, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen.“

„Polymer nennt man diejenigen Substanzen, bei welchen die Isomerie durch Verschiedenheit der Molekulargrösse bedingt ist; welche also dieselbe empirische Verhältnissformel, aber ungleiche Molekularformel besitzen.“

Zu diesen rechnet er unter anderen die Olefine.

„Metamer nennt man diejenigen bei gleicher Molekulargrösse isomeren Körper, bei welchen man sich von der Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome eine gewisse Rechenschaft wenigstens zu geben im Stande ist; die also bei gleicher empirischer Molekularformel durch verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt werden können.“

Zu denselben, deren Anzahl ungemein gross ist, zählt er:

Die Alkohole und ihre Aether.
Die fetten Säuren und deren Ester.
Die Amine.
Die zusammengesetzten Harnstoffe.
Die Homologen der Oxalsäure und ihre Ester u. s. w.

So ist z. B. Propylalkohol metamer mit Methyläthyläther, Propionsäure mit Methylacetat und Aethylformiat, Propylamin mit Aethylmethylamin und Trimethylamin u. s. w.

„In allen diesen und zahlreichen anderen Fällen findet die Metamerie ihre Erklärung in der Verschiedenheit der in den Verbindungen enthaltenen Radicale. In einzelnen anderen Fällen kann man sich, obgleich die in dem metameren Körper enthaltenen Radicale identisch sind, von der Metamerie doch eine gewisse Rechenschaft geben.“

---

[1]) Lehrb. 1, 183.

Dasselbe Radical kann nämlich im Molekül verschieden gruppirt sein, wie in:

Oxamethan	Aethyloxaminsäure
$\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} N$ $\left.\begin{array}{r} C_2O_2 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} O$	$\left.\begin{array}{r} H \\ C_2H_5 \end{array}\right\} N$ $\left.\begin{array}{r} C_2O_2 \\ H \end{array}\right\} O$

„Während man in allen diesen Fällen von Isomerie sich durch die, auf das Verhalten der betreffenden Substanzen begründeten, rationellen Formeln eine gewisse Vorstellung von der Ursache der Isomerie bilden, diese also durch Polymerie oder Metamerie erklären kann, existirt eine verhältnissmässig grosse Anzahl von Isomerien, für welche der jetzige Stand unserer Kenntnisse keine oder wenigstens keine nur einigermassen genügende Erklärung zu geben im Stande ist.“

„Dies liegt in vielen Fällen daran, dass die eine oder beide isomeren Substanzen noch nicht hinlänglich studirt sind, um ihr chemisches Verhalten durch eine rationelle Formel ausdrücken zu können. In anderen Fällen dagegen beobachtet man verschiedene Eigenschaften bei Körpern, welchen man, nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse, gleiche rationelle Formeln beizulegen sich genöthigt sieht. Diese letzteren Fälle bezeichnet man bisweilen mit *isomer im engeren Sinne.*“

Zu diesen rechnet er die Kohlenhydrate, Stärkemehl, Dextrin, Gummi und Cellulose, welche die empirische Formel $C_6H_{10}O_5$ haben, und die Zuckerarten, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wie Rohrzucker und Milchzucker. Ferner die zahlreichen ätherischen Oele von der Formel $C_{10}H_{16}$, und verschiedene Verbindungen von gleicher typischer Formel, wie z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Maleïnsäure} \\ \text{Fumarsäure} \end{array}\right\} \left.\begin{array}{r} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{array}{l} \text{Salicylsäure . .} \\ \text{Oxybenzoësäure} \end{array}\right\} \left.\begin{array}{r} C_7H_4O \\ H \end{array}\right\} O.$$

„Zu den merkwürdigsten Beispielen noch unerklärter Isomerie gehört die Verschiedenheit der verhältnissmässig ein-

fach zusammengesetzten Chloride, von welchen das eine aus dem Aldehyd durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erzeugt wird, während das andere durch directe Vereinigung von Aethylen mit Chlor oder durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Glycol entsteht, und die beide nach Entstehung und Verhalten als Chloride zweiatomiger Radicale gehalten werden müssen, denen also dieselbe rationelle Formel zukommt:

Aethylidenchlorid	Aethylenchlorid
$C_2H_4 . Cl_2$	$C_2H_4 . Cl_2$."

Nachdem er noch andere Fälle erwähnt, sagt er: „Es ist einleuchtend, dass alle Fälle von jetzt noch unerklärter Isomerie sich später, bei genauerer Erforschung der betreffenden Substanzen, entweder der Polymerie oder der Metamerie werden unterordnen lassen; das heisst, dass die Ursache der Verschiedenheit entweder auf verschiedener Molekulargrösse oder auf Verschiedenheit der relativen Atome innerhalb des Moleküls beruhen muss."

„Zu den Fällen von Isomerie, d. h. von Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung, gehören auch noch diejenigen Körper, die bei vollständiger Uebereinstimmung der meisten und namentlich der wesentlichsten chemischen Eigenschaften in einzelnen und besonders in physikalischen Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten zeigen."

Hierher gehören Körper, welche, wie die Weinsäure und Camphersäure, in zwei optisch isomeren Modificationen auftreten, von denen eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und die andere nach links dreht.

VIII.

Isomere Paraffine. — Primäre, secundäre und tertiäre Alkohole. — Metamere Aether und Ester. — Wasserstoffärmere Verbindungen.

Wir wollen nun die im Vorhergehenden dargelegten Ansichten mit denen vergleichen, welche sich aus dem Gesetz der Atomverkettung ergeben, und wählen als einfachstes Beispiel die Paraffine.

Ihr Anfangsglied, das Sumpfgas oder Methan, CH_4, existirt nur in einer Form, und nach obigem Gesetz ist keine andere möglich. Vom zweiten Gliede, dem Aethan, wurde lange Zeit angenommen, dass es in zwei isomeren Modificationen auftrete. Die eine erhielt Kolbe durch Elektrolyse der Essigsäure und Frankland durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink; sie wurde zuerst für das freie Radical Methyl, CH_3, gehalten, und später, als man fand, dass seine Molekularformel nach Avogadro's Gesetz verdoppelt werden muss, Dimethyl genannt. Die zweite erhielt Frankland durch Erhitzen von Aethyljodid mit Zink und Wasser. Man gab diesen Körpern daher folgende Formeln:

$$\text{Dimethyl, } \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} \qquad \text{Aethylwasserstoff, } \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

Kekulé beschrieb dieselben und andere vermeintlich isomere Kohlenwasserstoffe, ohne den Versuch zu machen, ihre Isomerie zu erklären. Um dieses zu thun, nahm man später

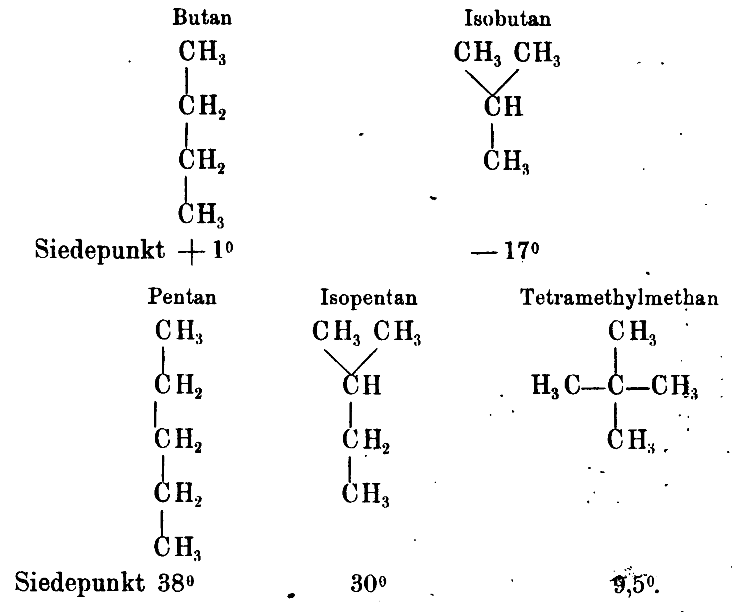
an, dass die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs ungleichwerthig seien. Crum-Brown zeigte aber, dass diese Hypothese nicht stichhaltig ist. Butlerow suchte nämlich die Isomerie obiger Körper mit der Annahme zu erklären, dass im Dimethyl die zwei Kohlenstoffatome durch Verbindungseinheiten gleicher Art, welche er secundäre Affinitäten nannte, zusammengehalten sind, und von denen eine im Methyljodid mit Jod gesättigt ist. Im Aethylwasserstoff sind die Kohlenstoffatome in derselben Weise verbunden, wie in anderen Aethylverbindungen, und demnach wohl auch wie in den Acetylverbindungen, zu welchen auch Methylcyanid oder Acetonitril gehört (S. 102); eine Verbindungseinheit ist demnach die des Methyls und die andere die des Cyans, welche von der ersteren verschieden sein muss und von Butlerow als eine primäre Affinität bezeichnet wird. Im Dimethyl sind folglich die Kohlenstoffatome durch zwei secundäre Verbindungseinheiten und im Aethylwasserstoff durch eine secundäre und eine primäre verbunden. Wenn wir aber dieses Argument weiter verfolgen, sagt Crum-Brown, so kommen wir zu einer Absurdität; denn das Kohlenstoffradical der Essigsäure ist dasselbe als das der Oxyessigsäure und folglich das der Oxalsäure und dessen Nitrils, des Dicyans. Im letzteren sollen aber die Kohlenstoffatome durch zwei primäre Verbindungseinheiten zusammengehalten sein, in der Essigsäurereihe aber durch eine primäre und secundäre. Folglich muss eine dieser Annahmen falsch sein [1]).

Um dieselbe Zeit wurde nachgewiesen, dass nicht nur die physikalischen, sondern auch die chemischen Eigenschaften des Dimethyls und des Aethylwasserstoffs identisch sind, indem beide von Chlor in Aethylchlorid verwandelt werden [2]). Seit der Zeit hat man zahlreiche andere Beweise für die Gleichwerthigkeit der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs gefunden, weshalb auch Propan, C_3H_8, nur in einer Form existiren kann,

---

[1]) Trans. Roy. Soc. Edinb. **23**, 707. — [2]) Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. **131**, 76; **132**, 234.

das folgende Glied, C_4H_{10}, aber in zwei und das nächste, C_5H_{12}, in drei Modificationen:



Bei den höheren Homologen steigt die Anzahl der der Theorie nach möglichen Isomeren rasch, wie folgende Tabelle zeigt[1]):

Anzahl der Kohlenstoffatome . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Anzahl der Paraffine	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355	802

Bis jetzt kennt man aber nur eine beschränkte Anzahl, darunter 46 von bekannter Constitution. Es kann jedoch kein Zweifel darüber herrschen, dass man alle von der Theorie vorausgesagten darstellen kann.

Die Paraffine zeigen, wie auch andere homologe Reihen, sehr klar, wie fortwährend „Quantität in Qualität umschlägt". Das unterste ist das Methan, CH_4, ein Gas; das höchst bekannte das Pentatriakontan, $C_{35}H_{72}$, ein weisser krystallini-

---

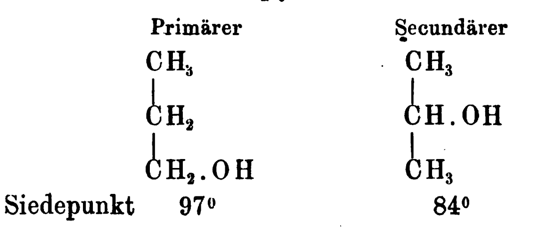
[1]) Cayley, Rep. Brit. Assoc. 1875, 257; Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1056; Hermann, ibid. 13, 729.

scher Körper, der bei 74,7° schmilzt und unter vermindertem Druck erst bei 331° siedet. Es kommt nun jedes neue Glied durch den Hinzutritt von CH_2 zum Molekül des vorhergehenden zu Stande, und diese quantitative Veränderung des Moleküls bringt jedesmal einen qualitativ verschiedenen Körper hervor[1]).

Wenn man in einem Paraffin ein Atom durch ein anderes Element oder ein Radical ersetzt, so erhält man Verbindungen einwerthiger Radicale, welche Alkoholradicale genannt werden, weil von diesen Verbindungen die Alkohole zuerst bekannt waren und genauer untersucht wurden. Noch jetzt bilden sie gewöhnlich den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Verbindungen. Sie sind Hydroxide, und die Anzahl der theoretisch möglichen ist grösser als die der Paraffine, was leicht einzusehen ist.

So kennt man einen Methylalkohol, CH_4O, einen Aethylalkohol, C_2H_6O, aber zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole u. s. w.:

Propylalkohole.



Butylalkohole.

	Normalprimärer	Secundärer	Isobutylalkohol	Tertiärer
	CH_3	CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3
	CH_2	CH_2	CH	$C.OH$
	CH_2	$CH.OH$	$CH_2.OH$	CH_3
	$CH_2.OH$	CH_3		
Siedepunkt	117°	97°	109°	82,5°

[1]) F. Engels, Herrn Eugen Dühring's Umwälzung der Wissenschaft 104.

Im Ganzen sind wir mit 60 Alkoholen bekannt. Die Frage stellt sich nun auf, wie können wir die Constitution eines derselben erkennen? Wir benutzen dazu die schon bei der Essigsäure angegebenen Methoden. Chancel fand 1853 einen Propylalkohol im Fuselöl des aus Weintrebern erhaltenen Weingeistes. Derselbe verhält sich dem Aethylalkohol sehr ähnlich, indem er durch Oxydation in Propionaldehyd, C_3H_6O, und in Propionsäure, $C_3H_6O_2$, übergeht. Letztere hat man synthetisch aus Aethylalkohol erhalten, indem man ihn in Aethylcyanid oder Propionnitril, $C_2H_5.CN$, verwandelte, welches beim Kochen mit Kalilauge in die Säure übergeht, die man zu dem Alkohol reduciren kann. Destillirt man nämlich ihr Calciumsalz mit Calciumformiat, so entsteht Propionaldehyd:

$$C_2H_5.CO.OH + HCO.OH = C_2H_5.CHO + CO_2 + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf seine wässerige Lösung geht er in den Alkohol über, dessen Constitution nur durch die erste der obigen Formeln ausgedrückt werden kann.

Der zweite Propylalkohol wurde von Friedel aus Aceton oder Dimethylketon, C_3H_6O, das mit Propionaldehyd isomer ist, erhalten. Dasselbe bildet sich bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze, und wird schon von Libavius erwähnt, welcher sagt, dass man durch Destillation von Bleizucker seine Quintessenz erhalte. Aceton entsteht auch, wenn man Essigsäuredampf durch eine rothglühende Röhre leitet. Williamson fasste es zuerst als Acetylmethyl, $C_2H_3O.CH_3$, auf, welche Formel dann weiter in $CH_3.CO.CH_3$ zerlegt wurde, und die Freund bestätigte, indem er es durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid darstellte:

$$Zn(CH_3)_2 + 2CH_3.COCl = 2(CH_3)_2CO + ZnCl_2.$$

Seine Bildung aus Essigsäure lässt sich auch leicht erklären:

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + H_2O + CO_2$$

Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser geht es in den secundären Alkohol über, der bei der Oxydation wieder Aceton liefert, und dieses zerfällt beim weiteren Oxydiren in Essigsäure und Ameisensäure, welche letztere leicht zu Wasser und Kohlendioxid verbrannt wird.

Der erste Butylalkohol wurde 1852 von Wurtz entdeckt; er kommt mit Propylalkohol und anderen Alkoholen in verschiedenen Fuselölen vor. Bei der Oxydation liefert er einen Aldehyd und eine Säure, $C_4H_8O_2$, welche er für identisch mit Buttersäure hielt, die in der Butter vorkommt und auch leicht durch eine eigenthümliche Gährung des Zuckers erhalten werden kann. Zu der Zeit hatte man keine Ahnung von der Existenz isomerer Alkohole, und Butylalkohol galt als das wahre Homologe der drei niederen Glieder der Reihe. Es erschien jedoch sehr eigenthümlich, dass er schon bei 108^0 bis 109^0 siedet. Hermann Kopp hatte nämlich gefunden, dass in der homologen Reihe der Alkohole der Siedepunkt von Glied zu Glied etwa 19^0 steigt, und da Aethylalkohol bei $78{,}4^0$ und Propylalkohol bei 97^0 siedet, sollte Butylalkohol bei etwa 116^0 sieden.

Erlenmeyer und Markownikow fanden nun 1865, dass die durch Oxydation daraus erhaltene Buttersäure verschieden von der gewöhnlichen ist, und erhielten sie synthetisch, indem sie secundäres Propyljodid mit Kalium erhitzten und das so erhaltene Nitril, $(CH_3)_2CH.CN$, mit Kalilauge kochten. Sie wurde nun Isobuttersäure und der Alkohol aus Fuselöl Isobutylalkohol genannt.

Ein weiterer Beweis für deren Constitution wurde von Duppa und Frankland gefunden, welche Isobuttersäure erhielten, indem sie in der Essigsäure zwei Wasserstoffatome durch Methyl ersetzten, während, als sie eines durch Aethyl

substituirten, sich gewöhnliche Buttersäure bildete, welche auch durch Oxydation des normalen primären Alkohols entsteht, den Lieben und Rossi aus Buttersäure in derselben Weise darstellten, wie primären Propylalkohol aus Propionsäure.

Ein dritter Butylalkohol wurde dann 1863 von de Luynes aus Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, einem dem Mannit nahe verwandten Körper, erhalten. Die Reaction, durch welche er sich bildet, giebt keinen Aufschluss über seine Constitution; aber es konnte darüber kein Zweifel herrschen, da er sich in seinen Eigenschaften enge an den secundären Propylalkohol anschliesst und bei der Oxydation in Aethylmethylketon, $C_2H_5.CO.CH_3$, übergeht, das synthetisch aus Zinkäthyl, $(C_2H_5)_2Zn$, und Acetylchlorid erhalten wurde und sich mit Wasserstoff wieder zu dem secundären Alkohol vereinigt, während es durch Oxydation in zwei Moleküle Essigsäure gespalten wird.

Der tertiäre Butylalkohol wurde 1863 von Butlerow entdeckt. Als er Acetylchlorid mit einem Ueberschuss von Zinkmethyl zusammenbrachte, bildete sich ein krystallinischer Körper, der von Wasser in den Alkohol, Sumpfgas und Zinkhydroxid zerlegt wird. Hierbei entsteht jedenfalls zunächst Aceton, welches sich, wie mit Wasserstoff, auch mit Zinkmethyl vereinigen kann, und auf die so erhaltene Verbindung wirkt dann Wasser wie folgt ein:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C{-}O{-}ZnCH_3 + 2H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C{-}OH + CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Dass der tertiäre Alkohol diese Constitution hat, ist seitdem auf verschiedene Weise bewiesen worden; bei der Oxydation liefert er weder einen Aldehyd oder ein Keton, sondern zerfällt in Essigsäure und Ameisensäure oder deren weitere Oxydationsproducte.

Diese Beispiele zeigen, wie wir die Constitution der Alkohole ermitteln können. Dieselben zerfallen in drei Gruppen: Primäre, Secundäre und Tertiäre. Um zu entscheiden, zu welcher dieser Gruppen ein Alkohol gehört, haben wir nur nöthig, seine Oxydationsproducte zu untersuchen.

Ein primärer Alkohol geht zunächst in einen Aldehyd über, welcher leicht weiter zu einer fetten Säure oxydirt wird, deren Molekül ebenso viel Kohlenstoffatome enthält, wie das des Alkohols.

Ein secundärer Alkohol liefert zunächst ein Keton, welches von Oxydationsmitteln schwieriger angegriffen wird als ein Aldehyd und bei weiterer Oxydation in zwei Bruchstücke zerlegt wird, nach dem von Popow gefundenen Gesetz, wonach ein Alkoholradical mit dem Carbonyl, CO, in Verbindung bleibt und eine fette Säure liefert, während das zweite Alkoholradical dieselben Producte liefert, wie der ihm entsprechende Alkohol.

Ein tertiärer Alkohol zerfällt, wie Butlerow gezeigt hat, bei der Oxydation in drei Bruchstücke, indem ein Alkoholradical mit dem Kohlenstoffatom, welches die Gruppe zusammenhält, in Verbindung bleibt und die zwei anderen dieselben Producte liefern, wie die entsprechenden Alkohole.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Körper können zur Erkennung der Constitution benutzt werden, wie die Siedepunkte. Normale Verbindungen, worunter solche verstanden sind, in welchen die Kohlenstoffatome eine einfache Kette bilden, sieden immer höher, als ihre Isomeren, wie obige Beispiele zeigen.

So hat man im Theer der Bogheadkohle, Cannelkohle und im Steinöl eine Reihe von Paraffinen aufgefunden, die sich von den schon bekannten Isomeren durch einen höheren Siedepunkt unterschieden. Zuerst wurde die Constitution der letzteren ermittelt und gefunden, dass sie die Atomgruppe $(CH_3)_2CH$— enthalten, an die sich dann eine einfache Kohlenstoffkette anlagert. Hieraus wurde geschlossen, dass die höher siedenden eine einfachere Constitution haben oder normale Verbindungen sind, was durch weitere Untersuchungen bestätigt wurde.

Ferner siedet ein primärer Alkohol höher, als ein isomerer secundärer, und dessen Siedepunkt übersteigt den der isomeren tertiären.

Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und demselben Molekulargewicht, wie die im Vorhergehenden, bezeichnen wir jetzt, wenn alle Kohlenstoffatome mit einander verbunden sind, als Isomeren im engeren Sinne.

Sind dagegen zwei oder mehrere Gruppen von Kohlenstoffatomen durch mehrwerthige Elemente zusammengehalten, so entstehen metamere Verbindungen, wie die Classe der Aether, welche dieselbe allgemeine Formel wie die Alkohole haben, von denen sie sich nicht nur durch ihre Reactionen, sondern auch durch die viel niedrigeren Siedepunkte unterscheiden.

Wie Naumann gezeigt hat, liegt der Siedepunkt der isomeren Alkohole und metameren Aether um so niedriger, je mehr sich der Sauerstoff der Mitte der Kohlenstoffkette nähert:

		Siedepunkt
Primärer Butylalkohol . .	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	116°
Secundärer Butylalkohol .	$CH_3CH_2.CH(OH)CH_3$	97°
Methylpropyläther . . .	$CH_3.CH_2.CH_2.O.CH_3$	50°
Diäthyläther	$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$	35,5°

Die Paraffine und ihre Derivate hat man auch gesättigte Verbindungen genannt, während solche, welche daraus durch Entziehung von Wasserstoff entstehen, als ungesättigte bezeichnet werden, da sie sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe, deren Wasserstoffsäuren und anderen Molekülen verbinden.

Mit den Paraffinen parallel läuft die Reihe der Olefine, deren physikalische Eigenschaften fast vollständig denen der entsprechenden Paraffine gleichen. Nichts ist aber einfacher, als ein Olefin von einem Paraffin zu unterscheiden. Setzt man Brom zu dem ersteren, so verschwindet dessen Farbe sofort, indem sich unter Erhitzen ein Dibromid bildet, während Brom sich mit einem Paraffin einfach mischt; nur nach längerer Zeit fängt, wenn die Mischung dem Lichte ausgesetzt ist, eine Entwickelung von Bromwasserstoff an, indem Substitution eintritt.

Um die Constitution der Olefine zu erklären, sind drei Hypothesen aufgestellt worden:

1) Sie enthalten Kohlenstoffatome mit freien Verbindungseinheiten.

2) Sie enthalten ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom.

3) Zwei Kohlenstoffatome sind durch je zwei Verbindungseinheiten an einander gekettet.

Die erste Hypothese fand vor einigen Jahren verschiedene Anhänger. Lothar Meyer[1]) sagt darüber:

„Sie hat in sich durchaus keine philosophische Schwierigkeit. Dass einmal unter besonderen Umständen eine oder mehrere Affinitäten ungesättigt bleiben, kann nicht auffallen; viel eher würde es wunderbar sein, wenn solche ungesättigte Affinitäten nie vorkämen."

„Für gewisse Verbindungen ist die Annahme ungesättigter Affinitäten ganz unvermeidlich; so für das Stickoxyd, NO, das Kohlenoxyd, CO, den Dampf des Quecksilbers, Hg, des Cadmiums, Cd, und vielleicht auch des Calomels, HgCl. Sie ist ausserdem nothwendig zur Erklärung der zwei verschiedenen Substanzen C_2H_3Cl, von denen eine Regnault aus Elayl, die andere Harnitz-Harnitzky aus Phosgen und Aldehyd erhielt."

Nach dieser Hypothese sollte Aethylen, das einfachste, bekannte Olefin, in zwei Formen existiren:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH= \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2- \\ | \\ CH_2- \end{array}$$

Versuche, welche von Meyer und Tollens angestellt wurden, ein zweites Aethylen darzustellen, schlugen fehl; dagegen schien die Existenz zweier Monochlorsubstitutionsproducte sicher festgestellt. Das eine erhielt Regnault, welcher es Vinylchlorid nannte, indem er das Dichlorid des Elayls oder Aethylens mit alkoholischem Kali erhitzte:

$$C_2H_4Cl_2 + KOH = C_2H_3Cl + KCl + H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 285.

Das zweite, das Harnitzky als Chloraceten bezeichnete, soll sich nach der Gleichung bilden:

$$C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_3Cl + HCl + CO_2.$$

Die Existenz dieser zwei Körper, deren Constitution nur durch die Annahme freier Verbindungseinheiten oder zweiwerthigen Kohlenstoffs zu erklären ist, erschien von der grössten Wichtigkeit für die Theorie; denn wenn eine dieser Hypothesen sich bei so einfachen Verbindungen bewährte, musste man sie auch bei mehr complicirt zusammengesetzten annehmen.

Kekulé und Zincke wiederholten daher die Versuche Harnitzky's; sie sagten, dass von ihrem theoretischen Standpunkte aus die Existenz des Chloracetens nicht gerade wahrscheinlich schien, und sie deshalb glaubten, die persönliche Bekanntschaft des Chloracetens machen zu sollen: „Vier Möglichkeiten schwebten uns vor den Augen:

1) Das Chloraceten ist wirklich, bei gleicher Molekulargrösse, mit dem Vinylchlorid isomer.

2) Beide Verbindungen sind vielleicht polymer und das Chloraceten bildet durch Spaltung seines Moleküls einen leichteren Dampf.

3) Vielleicht ist das Vinylchlorid noch nicht völlig rein dargestellt und fällt in reinem Zustande mit dem Chloraceten zusammen.

4) Vielleicht auch beruhen die Angaben über das Chloraceten auf Irrthum und manche davon sogar auf Schwindel."

Aus ihren Versuchen ergab sich, dass Regnault's Angaben, wie sie erwartet hatten, vollkommen richtig sind, und dass das Chloraceten, neben anderen merkwürdigen Eigenschaften, auch noch die der Nichtexistenz besitzt. Es entpuppte sich als ein Gemisch von Phosgen, Aldehyd und Paraldehyd [1]).

Wenn die Olefine zweiwerthigen Kohlenstoff enthalten, so kann nur ein Aethylen, $CH_3—CH$, existiren. Dass es aber

---

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 129 u. 136.

nicht diese Constitution hat, ist leicht zu beweisen. Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)$, wird von Salzsäure in Aethylenchlorhydrat übergeführt, das bei der Oxydation Chloressigsäure, $CH_2Cl.CO_2H$, liefert und demnach Monochloräthylalkohol, $CH_2Cl.CH_2.OH$, ist.

Das nächste Homologe des Aethylens ist Propylen, C_3H_6, welches nach der ersten Hypothese in vier Formen existiren kann:

Methyläthylen	Trimethylmethylen	Dimethylmethylen	Aethylmethylen
CH_3	CH_2-	CH_3	CH_3
|	|	|	|
$CH-$	CH_2	$C=$	CH_2
|	|	|	|
CH_2-	CH_2-	CH_3	$CH=$

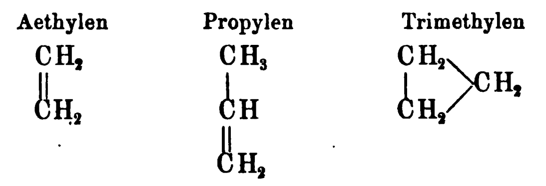
Im Propylen sind aber die Atome zusammengelagert, wie es die erste Formel ausdrückt, was daraus sich ergiebt, dass man es leicht in Propylenglycol und Milchsäure überführen kann (S. 102).

Wir kennen aber die Dichloride und Dibromide der obigen Radicale, welche, wenn man sie mit Natrium erhitzt, alle gewöhnliches Propylen liefern, weshalb man annahm, dass nur eins existire. Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man primäres oder secundäres Propyljodid mit weingeistigem Kali erhitzt und verbindet sich wieder mit Jodwasserstoff zu dem secundären Jodid.

Neuerdings fand man aber, dass, wenn man Trimethylenbromid mit Natrium nicht zu stark erhitzt, sich das dem Propylen isomere Trimethylen bildet, welches sich mit Brom wieder zu dem Bromid und mit Jodwasserstoff zu primärem Propyljodid vereinigt.

In diesen und ähnlichen Fällen kommen wir ohne die Hypothese freier Verbindungseinheiten oder zweiwerthigen Kohlenstoffs aus, und wir nehmen mit Kekulé als einfachste und daher wahrscheinlichste Hypothese an, dass die Olefine zwei Kohlenstoffe mit doppelter Bindung enthalten. Im Trimethylen dagegen sind sie ringförmig gebunden. Die Con-

stitution der drei obigen drücken wir daher durch folgende Formeln aus:

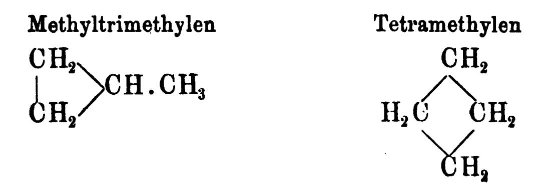


Indem dieselben sich mit Brom, Jodwasserstoff u. s. w. verbinden, geht die Doppelbindung wieder in die einfache über oder die ringförmige wird gesprengt, und es entstehen Verbindungen vom Typus der Paraffine.

Wie schon erwähnt, kennt man vier Butyljodide; erhitzt man dieselben mit alkoholischem Kali, so bilden sich drei Butylene, C_4H_8. Das normale primäre Jodid liefert eins und das secundäre ein zweites; beide gehen durch Vereinigung mit Jodwasserstoff wieder in das letztere über. Das dritte Butylen ist durch obige Reaction aus Isobutyljodid und aus dem tertiären Jodid erhalten worden und bildet mit Jodwasserstoff wieder das letztere. Diesen Olefinen kommt daher folgende Constitution zu:

α-Butylen	β-Butylen	Isobutylen
CH_3	CH_3	CH_3 CH_3
|	|	\\ /
CH_2	CH	C
|	‖	‖
CH	CH	CH_2
‖	|	
CH_2	CH_3	

Ausser diesen können die zwei folgenden existiren, welche noch unbekannt sind:



Indem wir den Olefinen wieder Wasserstoff entziehen, erhalten wir die Reihen C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}, welche verschiedene Kohlenstoffatome in mehrfacher Bindung enthalten und sich wie die Olefine mit den Elementen der Chlorgruppe und deren Wasserstoffsäuren vereinigen, um schliesslich wieder in Körper vom Typus der Paraffine überzugehen. So nimmt das Dipropinyl, $CH{\equiv}C.CH_2.CH_2.C{\equiv}CH$, acht Atome Brom auf und geht in das Octobromid, $C_6H_6Br_8$, über.

Die Paraffine und ihre Derivate bilden eine grosse Gruppe, die man als Fettkörper, oder nach Hofmann's Vorschlag, als aliphatische (ἀλοιφή, Fett) Verbindungen bezeichnet, weil man von ihnen die Reihe der fetten Säuren zuerst genauer kannte, während die, welche aus den Fettkörpern durch Entziehung von Wasserstoff entstehen, von Kekulé wasserstoffärmere Verbindungen genannt werden.

IX.

Aromatische Verbindungen. — Kekulé's Hypothese. — Disubstitutionsproducte des Benzols. — Bestimmung des chemischen Orts. — Ladenburg's Ansichten. — Tautomere Formeln. — Optische Isomerie. — Die Lagerung der Atome im Raum. — Geometrische Isomerie. — Kolbe's Ansichten.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen begreift man eine zweite, grosse Gruppe von Kohlenstoffverbindungen, welche so genannt wurde, weil viele ihrer Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, aromatisch riechen und schmecken und sich in wohlriechenden ätherischen Oelen, Balsamen u. s. w. finden. Von den Fettkörpern unterscheiden sie sich dadurch, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, weshalb Kekulé sie kohlenstoffreichere Verbindungen nannte.

Ueber ihre Constitution wurde keine Meinung ausgesprochen, bis Kekulé 1865 eine Theorie aufstellte, welche ein unerwartetes Licht auf diese bis dahin ziemlich vernachlässigte Gruppe warf[1]). Er sagt:

„Wenn man sich von der atomistischen Constitution der aromatischen Verbindungen Rechenschaft geben will, so muss man zunächst wesentlich den folgenden Thatsachen Rechnung tragen:

1) Alle aromatischen Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnissmässig reicher als entsprechende Verbindungen aus der Classe der Fettkörper.

2) Unter den aromatischen Verbindungen giebt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen.

---

[1]) Bull. Soc. chim. 1865, 1, 98; Ann. Chem. Pharm. 137, 129.

3) Die einfachsten aromatischen Substanzen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

4) Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämmtlich der Gruppe der „aromatischen Verbindungen“ an. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil des Kohlenstoffs eliminirt, aber das Hauptproduct enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff. Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Producte ein, wenn nicht eine vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.“

„Diese Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass in allen aromatischen Verbindungen ein und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kernes sind die Kohlenstoffatome gewissermaassen in engerer Verbindung, oder in dichterer Aneinanderlagerung; daher kommt es, dass alle aromatischen Verbindungen verhältnissmässig reich an Kohlenstoff sind. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist; so erklärt sich die Existenz der homologen Verbindungen.“

Im aromatischen Kern sind nun nach Kekulé die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine oder zwei Verbindungseinheiten zu einem Ring verkettet, so dass, wenn man die sechs noch freien Verbindungseinheiten mit Wasserstoff sättigt, man Benzol, C_6H_6, die einfachste aromatische Verbindung erhält, deren Constitution daher die folgende ist:

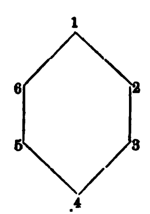
```
      H     H
       \   /
        C—C
       //   \\
   H—C       C—H
       \   /
        C=C
       /   \
      H     H
```

Benzol kann man als Sumpfgas der aromatischen Gruppe bezeichnen, da alle anderen Verbindungen derselben sich dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch Elemente oder Radicale ersetzt ist.

Kekulé's Formel trägt auch den folgenden Thatsachen Rechnung:

1) Bei den Monosubstitutionsproducten des Benzols kommen keine Fälle von Isomerie vor, da die sechs Wasserstoffatome dieses Kohlenwasserstoffs gleichwerthig sind.

2) Werden zwei Wasserstoffatome durch Elemente oder Radicale, welche man Seitenketten nennt, ersetzt, so können, einerlei ob die eintretenden Elemente oder Seitenketten identisch oder verschieden sind, drei isomere Verbindungen entstehen, wie die Erfahrung gezeigt hat. Die Isomerie ist dadurch bedingt, dass die Körper, welche Wasserstoff ersetzen, verschiedene Stellungen einnehmen. Indem man das Benzol durch ein Sechseck darstellt, in dessen Ecken sich die Kohlenstoffatome befinden und dieselben mit Zahlen bezeichnet,



so sieht man leicht ein, dass z. B. drei Brombenzole existiren können, in welchen das Brom folgende Stellungen einnimmt:

1 : 2
1 : 3
1 : 4

Jede andere Stellung ist mit einer derselben identisch.

3) Während Chlor oder Brom gewöhnlich Substitutionsproducte erzeugen, kann sich das Benzol auch unter gewissen Bedingungen mit zwei, vier oder sechs Atomen dieser Elemente, aber nicht mit mehr, vereinigen.

Bei Aufstellung seiner Theorie sagt Kekulé:

„Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiteten sich aus den in die Classe der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlasstes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6, der sich vielleicht aus C_6H_{12} durch Wasserstoffentziehung wird darstellen lassen, . . . mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein wird.“

Dieser Kohlenwasserstoff wurde dann entdeckt; er ist das oben erwähnte Dipropinyl, welches leicht ein Octobromid bildet. Benzol dagegen verhält sich ganz verschieden, indem es sich nur schwierig mit Chlor oder Brom vereinigt und nicht mehr als sechs Atome aufnehmen kann. Die Bildung dieser Additionsproducte ist ganz analog der des Aethylendibromids aus Aethylen; wie bei diesem, so geht auch beim Benzol die zweifache Verkettung der Kohlenstoffatome in die einfache über; aber die ringförmige Bindung bleibt erhalten. Durch Einwirkung von Alkalien auf Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, geht es in Bromäthylen, C_2H_3Br, über, und Benzolhexbromid, $C_6H_6Br_6$, wird so in Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$, verwandelt.

Sobald erkannt war, dass Benzol drei isomere Substitutionsproducte liefern kann, versuchte man auch die relative Stellung der Substituenten oder ihren chemischen Ort festzustellen. Zuerst war man nicht ganz erfolgreich, aber nach und nach wurden Methoden gefunden, durch welche die Constitution der Disubstitutionsproducte sicher festgestellt wurde. Von diesen ist zuerst die von Körner zu erwähnen.

Indem er die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols voraussetzte, wandte er zur Ortsbestimmung eine Methode an, welche auf folgendem Princip beruht:

Eine Orthoverbindung (1:2) mit gleichen Substituenten kann, wenn ein drittes Wasserstoffatom ersetzt wird, zwei Triderivate liefern. Unter denselben Bedingungen entstehen

aus einer Metaverbindung (1:3) drei Triderivate, während eine Paraverbindung (1:4) nur eins liefern kann. Dabei bilden sich, wenn das eintretende Element oder Radical identisch mit den zwei schon vorhandenen ist, nur drei Substitutionsproducte; im anderen Falle aber entstehen sechs, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Es ergiebt sich hieraus, dass das Dibrombenzol, welches alle drei Tribrombenzole oder drei Nitrodibrombenzole liefert, die Bromatome in der Stellung 1:3 hat.

Orthodibrombenzol mit der Stellung 1:2 kann nur zwei Tribrombenzole und zwei Nitrodibrombenzole bilden.

Paradibrombenzol (1:4) endlich kann ein Tribrombenzol und ein Nitrodibrombenzol geben.

In ähnlicher Weise stellte Körner die Constitution einer grossen Zahl anderer Verbindungen fest[1]).

---

[1]) Gaz. chim. ital. 4, 305; Journ. chem. Soc. 1876, 1, 204.

Fast gleichzeitig hat Peter Griess dasselbe Princip benutzt, um die Constitution der drei Diamidobenzole festzustellen, indem er dieselben durch Abspaltung von Kohlendioxid aus den sechs Diamidobenzoësäuren darstellte:

CO_2H, NH_2, NH_2 — CO_2H, NH_2, NH_2 — CO_2H, NH_2, NH_2

CO_2H, NH_2, NH_2 — CO_2H, NH_2, NH_2 — CO_2H, NH_2, NH_2

Aus der ersten erhielt er das bei 147° schmelzende Paradiamidobenzol; die zwei nächsten gaben das bei 99° schmelzende Orthodiamidobenzol, und die drei letzten das gewöhnliche Metadiamidobenzol, welches bei 63° schmilzt[1]).

In ähnlicher Weise hat man die Constitution anderer Abkömmlinge des Benzols und seiner Homologen festgestellt, welche sich durch Kekulé's Formel leicht erklären lässt.

Ladenburg machte jedoch gegen dieselbe den Einwand, dass sie nicht drei, sondern vier Disubstitutionsproducte verlange, da die Stellungen 1:2 und 1:6 nicht identisch seien. Denn zwei Substituenten, welche sich in der Stellung 1:2 befinden,

1 2 3 4 5 6

sind an zwei Kohlenstoffatome gebunden, die nur durch je eine Verbindungseinheit an einander gekettet sind, während, wenn sie in der Stellung 1:6 sind, sie an zweifach gebundene

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1226.

Kohlenstoffatome geknüpft sind. Die Frage, ob 1:3 = 1:5 ist, liegt einfacher, und kann wohl bejaht werden.

Ladenburg meint, dass, wenn beide erstere Stellungen identisch wären, dieses auch der Fall sein müsse für die zwei Crotonsäuren:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_2 \\ | & & \| \\ CH & & CH \\ \| & & | \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

Hier liegt aber die Sache ganz anders, da der Unterschied nicht nur auf der Anordnung der Kohlenstoffbindungen, sondern auch in der Vertheilung des Wasserstoffs auf die einzelnen Kohlenstoffatome beruht.

V. Meyer trat Ladenburg entgegen, indem er hervorhob, dass der Unterschied zwischen den Stellungen 1:2 und 1:6 nicht durch eine verschiedene Stellung der Atome, sondern nur durch abweichende Anordnung der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs hervorgerufen werde, und sei er demnach von so subtiler Natur, dass es zweifelhaft erscheine, ob ein so feiner Unterschied einen merklichen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung ausüben könne [1]).

Kekulé ist anderer Ansicht; nach ihm wird auf die mögliche Verschiedenheit der Diderivate 1:2 und 1:6 wohl allzu viel Gewicht gelegt; dieselbe leite sich mehr von der Form ab, welcher wir uns bedienen, als aus dem Gedanken, welchen diese Form in etwas unvollkommener Weise ausdrückt. Um zu zeigen, dass keine Verschiedenheit zwischen 1:2 und 1:6 existirt, hat er folgende Hypothese aufgestellt [2]):

„Die Atome müssen in den Systemen, die wir Moleküle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Theil meines Lehrbuchs

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 265; 159, 24. — [2]) Ibid. 162, 86.

wiederholt erörtert worden. Ueber die Form der intramolekularen Bewegung der Atombewegungen hat meines Wissens noch Niemand sich geäussert. Die Chemie wird nun jedenfalls die Anforderung stellen müssen, dass eine solche mechanische Hypothese dem von ihr erkannten Gesetz der Verkettung der Atome Rechnung trage. Eine planetarische Bewegung der Atome ist also nicht zulässig; die Bewegung muss jedenfalls derart sein, dass alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Wenn wir nun unter den zahlreichen Vorstellungen, die man sich etwa bilden könnte, diejenige auswählt, welche am vollständigsten den chemischen Anforderungen Rechnung trägt und sich am engsten an die Vorstellung anschliesst, welche die heutige Physik sich über die Art der Bewegung der Moleküle gebildet hat, so wird man die folgende Annahme wohl für die wahrscheinlichste halten dürfen."

„Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im Wesentlichen geradlinigen Bewegung an einander an, um sich, als elastische Körper, wieder von einander zu entfernen. Was man in der Chemie durch Werthigkeit bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: Die Werthigkeit ist die relative Zahl der Stösse, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleküls einmal an einander prallen, kommen, bei gleicher Temperatur, zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleküls zweimal zum Stoss. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen bestehenden Molekül die Anzahl der Stösse für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1."

„Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie, wie wir jetzt sagen, durch eine Verwandtschaftseinheit gebunden sind, in der Zeiteinheit — also in der Zeit, in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt —, einmal mit einander; sie stossen in derselben Zeiteinheit noch

mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal an einander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stösse durch andere Atome u. s. w."

„Ueberträgt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung. Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal an andere, und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an, einmal an das eine und zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zürücklegt."

„Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar, und berücksichtigt man irgend eins der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete:

```
      HC══CH
     ╱4    3╲
  HC5        2CH
     ╲╲6   1╱╱
      HC──CH
```

so kann man die Stösse, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

1. 2, 6, *h*, 2,

worin *h* Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stösse während der zweiten Zeiteinheit sind:

2. 6, 2, *h*, 6."

„Während die Stösse der ersten Zeiteinheit durch die oben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:

```
      HC──CH
     ╱╱4   3╲╲
  HC5        2CH
     ╲6    1╱
      HC══CH
```

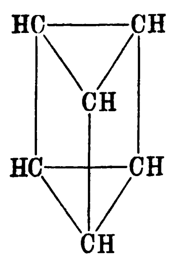
„Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung.“

„Das einfachste Mittel aller Stösse eines Kohlenstoffatoms ergiebt sich aus der Summe der Stösse der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also:

$$2,\ 6,\ h,\ 2,\ 6,\ 2,\ h,\ 6;$$

und man sieht daher, dass jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstösst, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stösse, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet worden, Biderivate mit den Stellungen 1, 2 und 1, 6 müssten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, dass diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.“

Nach Ladenburg erklärt sich die Constitution am einfachsten, wenn man annimmt, dass die Kohlenstoffatome in den Ecken eines dreiseitigen Prismas liegen, woraus sich folgende graphische Formel ergiebt:



Dieselbe erklärt ebenso einfach, wie die Kekulé's, die Bildung von drei isomeren Substitutionsproducten, die von Additionsproducten u. s. w. Ferner schien sie durch folgende Thatsachen gestützt zu sein.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$, oder Pyrocatechin, $C_6H_4(OH)_2$, entsteht eine Säure, welche Carboxytartronsäure, $C_4H_4O_7$, genannt wurde. Dieselbe ist im freien Zustande höchst unbeständig und zerfällt rasch in Kohlendioxid und Tartronsäure, $CH(OH)(CO_2H)_2$, weshalb ihr nach Gruber und Barth folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO.C—CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Da dieselbe hiernach ein Kohlenstoffatom mit drei anderen in directer Bindung enthält, und sie durch eine glatte Reaction entsteht, so erschien es höchst wahrscheinlich, dass dieselbe Bindungsweise auch im aromatischen Kern vorkommt, wie dieses der Prismenformel nach der Fall ist.

Wie aber Kekulé gezeigt hat, kommt ihr die Formel $C_4H_6O_8$ zu, und sie ist keine dreibasische, sondern eine zweibasische Säure, welche durch Reduction Traubensäure nebst inactiver Weinsäure liefert. Kekulé erhielt sie dann auch als Zersetzungsproduct der sogenannten Nitroweinsäure, $C_2H_2(ONO_2)_2(CO_2H)_2$, und fand, dass sie Dioxyweinsäure, $CO_2H.C(OH)_2C(OH)_2CO_2H$, ist. Obgleich ihre Constitution nicht gerade gegen die Prismenformel spricht, so ist ihre Bildung aus Brenzcatechin jedenfalls leichter durch die Sechseckformel zu erklären.

Dasselbe gilt für die Bildung der Triphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$, welche Carius durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol erhielt:

$$C_6H_6 + 3\,ClO_2H = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

Indem er sie mit Barytwasser erwärmte, erhielt er Phenakonsäure:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O = C_6H_6O_6 + 3\,HCl.$$

Dieselbe ging beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, über; um diese merkwürdige Reaction zu

erklären, nahm er polymere Umlagerungen an. Später aber gab er an, die Phenakonsäure sei identisch mit Fumarsäure, $C_4H_4O_4$. Die Trichlorphenomalsäure aber blieb ein mysteriöser Körper, und ihr Zerfallen in Chlorwasserstoff und Fumarsäure blieb unerklärt, weshalb ihre Untersuchung von Kekulé und Strecker wieder aufgenommen wurde [1]).

In der Einleitung zu ihrer Abhandlung sagen sie: „Wenn wir die Resultate unserer kritischen Studien kurz zusammenfassen wollen, so können wir sagen: die reinste Komödie der Irrthümer. Die Trichlorphenomalsäure entsteht nicht nach der von Carius gegebenen Bildungsgleichung und hat auch nicht die von Carius ihr zugeschriebene Formel. Sie spaltet bei der Einwirkung von Alkalien nicht Chlorwasserstoff ab und liefert dabei auch keine Fumarsäure; aber nichtsdestoweniger ist die Phenakonsäure von Carius identisch mit Fumarsäure.“

Sie fanden, dass die von Carius als Trichlorphenomalsäure bezeichnete Verbindung β-Trichloracetylacrylsäure ist, welche beim Erwärmen mit Barytwasser in Chloroform und Maleïnsäure zerfällt:

$$C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = C_4H_4O_4 + CHCl_3.$$

Letztere Säure ist mit Fumarsäure isomer und verwandelt sich leicht in diese um, woraus sich Carius' letzte Angabe erklärt.

Die β-Trichloracetylacrylsäure entsteht aus dem Benzol nicht durch eine einfache Reaction; es bilden sich noch verschiedene Nebenproducte, worunter gechlorte Chinone. Man erhält sie auch durch Einwirkung von chloriger Säure auf Chinon, und ihre Bildung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass sie aus Monochlorchinon nach folgender Gleichung entsteht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 223, 170.

$$\begin{array}{c} CO \\ HC \diagup \quad \diagdown CCl \\ \| \qquad \| \\ HC \diagdown \quad \diagup CH \\ CO \end{array} + 2ClO_2H = \begin{array}{l} \quad CO \\ HC \diagup \diagdown CCl_3 \\ \| \\ HC \diagdown \\ \quad CO.OH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Versucht man sich von ihrer Bildung mit Zugrundelegung der Prismaformel Rechenschaft zu geben, so stösst man, wie Kekulé und Strecker bemerken, auf zwar nicht unüberwindliche Schwierigkeiten, aber doch auf unverkennbare Unwahrscheinlichkeiten. „Man muss dann zunächst annehmen, es würden fünf einfache Kohlenstoffbindungen gelöst. Drei durch Abspaltung des sich loslösenden und dann austretenden Kohlenstoffatoms, was natürlich nicht auffallend erscheinen kann; zwei weitere aber gerade in der Weise, dass eine normale Kohlenstoffkette entsteht, wie sie in der β-Trichloracetylacrylsäure enthalten ist. Man muss zudem die gewiss sehr unwahrscheinliche Annahme machen, es werde aus einer einfachen eine sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung erzeugt, unter Bedingungen, unter welchen weit eher die Lösung einer etwa vorhandenen doppelten Bindung erwartet werden solle."

Einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit von Kekulé's Formel verdanken wir Baeyer. Um denselben zu verstehen, müssen wir zuerst die Bildung einer wichtigen Verbindung erwähnen, von der später noch mehr die Rede sein wird. Dieselbe ist Aethylacetacetat oder Acetessigsäureester, $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, welcher durch die Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \\ \\ CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Na_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaO.C_2H_5 + H_2.$$

Indem man das Product mit Essigsäure behandelt, wird das Natrium durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält die reine Verbindung.

In ähnlicher Weise wirkt nun Natrium auf andere Ester ein, wie auf Aethylsuccinat, wobei die Natriumverbindung des Succinylbernsteinesters entsteht:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + 4\,Na = \begin{array}{ccc} & CO.OC_2H_4 & \\ & | & \\ & CH & \\ \diagup & & \diagdown \\ OC & & CHNa \\ | & & | \\ NaHC & & CO \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH & \\ & | & \\ & CO.OC_2H_5 & \end{array}$$

$$+ 2\,NaO.C_2H_5 + 2\,H_2.$$

Säuren scheiden aus dem Product den Ester ab, welcher sich auch durch Einwirkung von Natrium auf Bromacetessigester, $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$, bildet, wobei Bromwasserstoff abgespalten wird. Diese Reaction führt ebenfalls zur obigen Formel.

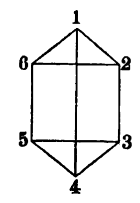
Durch Oxydation geht der Ester in den der Dioxyterephtalsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, über, und derselbe entsteht auch, wenn man Dibromacetessigester, $CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$, mit Natrium behandelt.

Die Dioxyterephtalsäure ist eine sehr eigenthümliche Verbindung, indem sie entweder weisse oder grüne Krystalle bildet. Letztere entstehen bei niedriger Temperatur und gehen beim Erwärmen in die ersteren über. Durch abwechselndes Abkühlen und Erwärmen kann man denselben Krystall unzählige Male in die eine oder die andere Modification überführen; findet dieses rasch statt, so empfängt man, da sich mit der Farbe auch die Gestalt ändert, den Eindruck, als würde der Krystall wie eine Ziehharmonika abwechselnd aufgezogen und zusammengedrückt.

Die Constitution der Säure kann durch Kekulé's und Ladenburg's Formel dargestellt werden:

```
        CO2H                      CO2H
         |                         |
         C                         C
       //  \                     /   \
   HOC      CH              HOC --+-- CH
     |      ||                |   |   |
    HC      COH              HC --+-- COH
      \\   /                     \   /
        C                          C
        |                          |
       CO2H                       CO2H
```

Erstere erklärt ihre Bildung wohl einfacher als letztere, welche aber ganz zu verwerfen ist. Denn wenn man die Säure erhitzt, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Hydrochinon oder Paradioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$, dessen Hydroxyle in der Stellung 1:4 sind. Bezeichnen wir nun die Ecken von Ladenburg's Formel mit Zahlen, und wenden Körner's Methode



zur Ortsbestimmung an, so findet man:

1:2 = Meta
1:3 = Ortho
1:4 = Para.

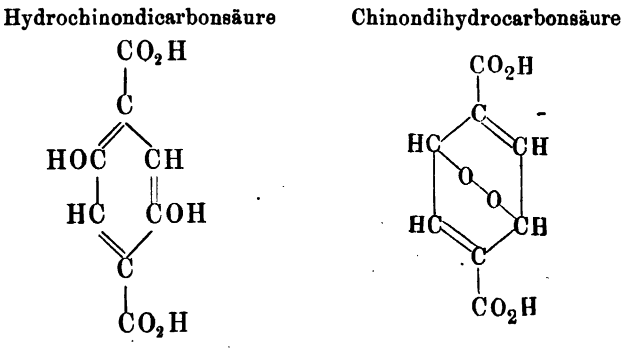
Die Dioxyterephtalsäure müsste demnach Pyrocatechin oder Orthodioxybenzol liefern, denn 3:6 = 1:3.

Wenn man Diäthyldioxyterephtalat in weingeistiger Lösung mit Salzsäure und Zink kocht, so geht es wieder in Succinylbernsteinsäureester über, welcher hiernach als Diäthyldioxydihydroterephtalat aufzufassen wäre. Dasselbe bildet sich auch wohl zunächst, verwandelt sich aber dann in die isomere Verbindung:

```
 H   CO2.C2H5            H   CO2.C2H5
  \ /                     \ /
   C                       C
  / \                     / \
HOC   CH.               OC    CH2
 ||   ||                 |    |
HC    COH              H2C    CO
  \ /                     \ /
   C                       C
  / \                     / \
 H   CO2.C2H5            H   CO2.C2H5
```

Für letztere Formel spricht seine Bildung aus Bromacetessigester, und demnach müsste es sich wie ein Keton verhalten, was in der That der Fall ist. Andererseits verhält es sich auch als Hydroxylverbindung, indem beim Erhitzen mit Acetylchlorid die Verbindung $C_6H_4(OC_2H_3O)_2(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht. Es scheint demnach, dass die eine Form leicht in die andere übergeht [1].

Auch die Dioxyterephtalsäure existirt wahrscheinlich in zwei Formen:



Die erstere Formel stellt wahrscheinlich die weisse und die zweite die grüne Modification dar [2].

Wir kennen übrigens viele solcher Beispiele. Durch Oxydation des farblosen und geruchlosen Hydrochinons erhält

[1]) Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 428; s. auch Ladenburg ibid. 971. — [2]) Herrmann, ibid. 19, 229.

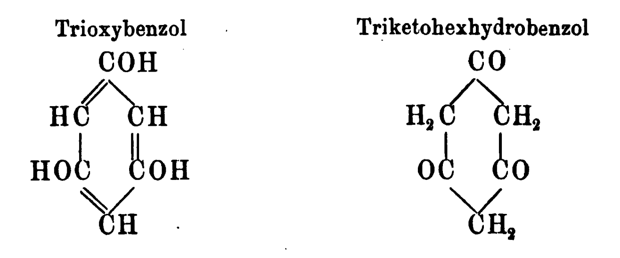
man Chinon, C_6H_4O, welches goldgelbe Krystalle bildet und sehr scharf riecht. Derselbe verhält sich in vielen Fällen als ein Peroxid, in anderen aber wie ein Keton, so dass man folgende Formeln aufstellen kann:

$$\begin{array}{ccc} & C & \\ HC & O & CH \\ HC & O & CH \\ & C & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CO & \end{array}$$

Einen ähnlichen Fall hat Baeyer beim Phloroglucin oder symmetrischen Trioxybenzol, $C_6H_3(OH)_3$, beobachtet. In demselben kann man drei Wasserstoffatome leicht durch Metalle, Alkoholradicale und Säureradicale ersetzen. Mit Hydroxylamin giebt es aber die Ketonreaction; gewöhnliches Aceton geht dabei in Acetoxim über:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2N.OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Phloroglucin liefert durch Einwirkung von Hydroxylamin das Triketoxim, $C_6H_6(N.OH)_3$, weshalb man ihm die zwei folgenden Formeln geben kann[1]):



1) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 3454; **19**, 159, 1800.

Auch viel einfachere Verbindungen müssen durch verschiedene Constitutionsformeln dargestellt werden, wie salpetrige Säure, NO_2H, und Cyansäure, CNOH, welche im freien Zustande höchst unbeständig sind, aber stabile Derivate zweierlei Art liefern:

Methylnitrit
$CH_3—O—N=O$

Kaliumcyanat
$K—O—C\equiv N$

Nitromethan
$CH_3—N\langle{O \atop O}\rangle$

Methylisocyanat
$CH_3—N=C=O$.

Man kann demnach die Constitution derselben Verbindung durch verschiedene Structurformeln oder tautomere Formeln, wie Laar sie nennt[1]), darstellen, welche gleichberechtigt sind. Die Atome sind im Molekül in fortwährender Bewegung begriffen, wobei eine Form in die andere übergeht, indem die leichten Atome des Wasserstoffs, den man als den Komet der Elemente bezeichnen kann, sich am raschesten bewegen und unter Umständen aus der Anziehungssphäre eines Atoms in die eines anderen gelangen. Wird aber ein Wasserstoffatom durch ein schweres, sich langsamer bewegendes Atom oder Radical ersetzt, so kommen letztere über ihre Anziehungssphäre nicht mehr hinaus, und die labile Form geht in die stabile über.

Der Tanz der Atome liess sich leicht plastisch als Ballet darstellen.

Während man in der Typentheorie annahm, dass eine Verbindung verschiedene rationelle Formeln haben könne, welche aber nicht die Constitution ausdrücken sollen, führte das Gesetz der Atomverkettung dazu, für eine jede Verbindung nur eine Structurformel anzunehmen. Die neuere Forschung hat uns über beide Standpunkte hinausgeführt, indem sie Verbindungen nachwies, deren Verhalten beiden obigen Annahmen

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 648; **19**, 730.

widerspricht. Sie hat uns damit zur dialektischen Behandlung des Gegenstandes genöthigt, und den Satz des Herakleitos, dass Alles fliesst, auch für die Moleküle bewiesen.

Ausser diesen kennt man auch Verbindungen, welche dieselbe Constitution, aber verschiedene physikalische Eigenschaften haben, was zum Theil auf Dimorphie und Trimorphie beruht. Zu diesen gehören auch die optisch isomeren Körper, welche in zwei Modificationen existiren, von welchen eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und die andere nach links dreht. Wie Le Bel und van't Hoff gefunden haben, enthalten alle diese Körper ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, d. h. solche, welche mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind, wie folgende Beispiele zeigen:

Aepfelsäure

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H-\textcircled{C}-OH \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Weinsäure

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ H-\textcircled{C}-OH \\ | \\ H-\textcircled{C}-OH \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Man unterscheidet die zwei Weinsäuren als Rechtsweinsäure und Linksweinsäure; gleiche Moleküle derselben vereinigen sich zu der optisch inactiven Traubensäure.

Ueber die Constitution solcher optisch activen Substanzen kann man sich ein Bild machen, wenn man annimmt, das asymmetrische Kohlenstoffatom befinde sich in dem Mittelpunkte eines regulären Tetraëders. Bemalt man nun in einem die vier Ecken mit verschiedenen Farben und thut dasselbe bei einem anderen in der Art, dass es das Spiegelbild des ersteren darstellt, so gewinnt man eine Vorstellung davon, wie die ungleichartigen Atome oder Gruppen im Raume verschieden gelagert sind [1]).

[1]) Die Lagerung der Atome im Raume von van't Hoff, deutsch bearbeitet von Herrmann.

Wie schon erwähnt, führt Kekulé unter den isomeren Verbindungen, für deren Constitution eine Erklärung noch fehlt, die Fumarsäure und Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$, auf, welche beim Erhitzen der Aepfelsäure entstehen. Wie er später fand, verbinden sich beide mit Wasserstoff zu Bernsteinsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$; aber bei der Vereinigung mit Brom bilden sich zwei verschiedene Dibrombernsteinsäuren, weshalb er annahm, dass Fumarsäure und Maleïnsäure freie Verbindungseinheiten enthielten und stellte für sie folgende Formeln auf:

Fumarsäure	Maleïnsäure
$-CH.CO_2H$	$=C.CO_2H$
|	|
$-CH.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$

Später aber sprachen er und Swarts sich dafür aus, dass die Fumarsäure eine gesättigte Verbindung sei oder die zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Verbindungseinheiten mit einander vereinigt seien, dass man aber in der Maleïnsäure freie Verwandtschaftseinheiten anzunehmen habe.

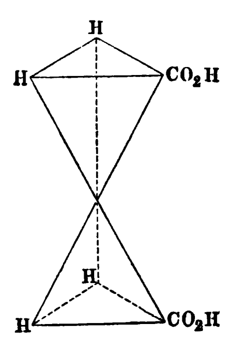
In ähnlicher Weise erklärte Kekulé andere Fälle von Isomerie; er nahm an, dass in den Kohlenstoffverbindungen, welche sich direct mit Wasserstoff, den Elementen der Chlorgruppe u. s. w. vereinigen, entweder mehrfach gebundene Kohlenstoffatome vorhanden seien, oder dass sie Lücken, d. h. freie Verbindungseinheiten, enthielten. Letztere Ansicht wurde später von den meisten Chemikern aufgegeben, da man die Constitution solcher Verbindungen auch ohne die Annahme freier Verbindungseinheiten erklären konnte. Hiernach würde die Constitution der zwei Säuren die folgende sein:

Fumarsäure	Maleïnsäure
$CH.CO_2H$	CH_2
‖	‖
$CH.CO_2H$	$C(CO_2H)_2$

Gegen diese Formel der Maleïnsäure sprechen aber sehr gewichtige Gründe, vor allem, dass die zwei Säuren sich so leicht in einander überführen lassen. Ferner könnte die

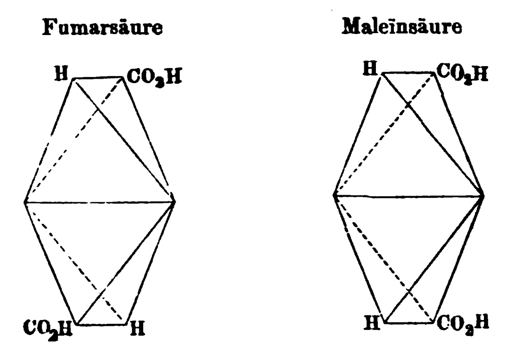
Maleïnsäure, wenn sie zwei Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthielte, beim Erhitzen kein Anhydrid geben, sondern müsste, analog der Isobernsteinsäure, $CH_3.CH(CO_2H)_2$, und ähnlicher Säuren, in Kohlendioxid und die einbasische Acrylsäure zerfallen und, wenn sie sich mit Wasserstoff vereinigt, sollte Isobernsteinsäure entstehen.

Eine andere Hypothese ist von van't Hoff aufgestellt worden. Nach derselben können wir die Isomerie der zwei Säuren nicht durch gewöhnliche graphische Formeln erklären, weil dieselben die Lagerung der Atome auf einer Ebene darstellen, statt im Raume. Denkt man sich nun die vier Verbindungseinheiten eines Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraëders gerichtet, in dessen Mittelpunkt sich das Atom befindet, so erhalten wir für die Bernsteinsäure folgende glyptische Formel:



In diesem Falle kann keine Isomerie stattfinden, denn, wenn wir auch die Wasserstoffatome oder das Carboxyl, welche mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, anders anordnen, können wir durch die Drehung des einen Tetraëders obige Figur wieder erhalten. Werden aber der Bernsteinsäure zwei Atome Wasserstoff entzogen, so können folgende zwei isomere Säuren entstehen[1]:

[1]) Van't Hoff, die Lagerung der Atome im Raume, deutsch von Herrmann, Braunschweig 1877.



Fittig, welcher in Gemeinschaft mit seinen Schülern diese Säure zuletzt eingehender untersucht hat, ist jedoch zu der Ansicht gelangt, dass die Maleïnsäure freie Verbindungseinheiten enthalte, und stellt folgende Formeln auf:

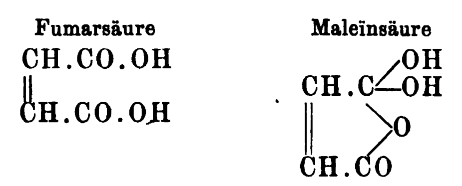
Fumarsäure	Maleïnsäure
$CH.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$
$\Vert$	$\vert$
$CH.CO_3H$	$=C.CO_2H$

Die Gründe, welche ihn dazu bewogen, sind, dass die Fumarsäure sich mit Brom nur langsam in der Kälte verbindet, die Maleïnsäure aber sehr leicht. Beide Säuren lassen sich durch verschiedene Reactionen in einander überführen und zerfallen bei der Elektrolyse in Acetylen, $CH \equiv CH$, Wasserstoff und Kohlendioxid.

Seitdem aber Anschütz und Kekulé gefunden haben, dass die Fumarsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Traubensäure, die Maleïnsäure aber zu inactiver Weinsäure (S. 165) oxydirt wird, kann Fittig's Hypothese nicht länger aufrecht erhalten werden. Anschütz wurde durch eine Reihe von Versuchen zu dem Schlusse geführt, dass die Constitution dieser Säuren durch folgende Formeln dargestellt werde[1]):

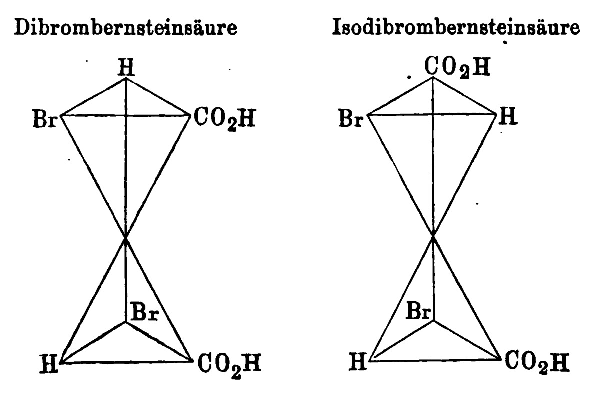
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 161.



Wislicenus dagegen, welcher van't Hoff's Hypothese weiter ausgearbeitet hat, schliesst sich dessen Ansicht an und hat gezeigt, wie man mit derselben das Verhalten der beiden Säuren in einfacher Weise erklären kann. Er bezeichnet die verschiedene Lagerung der Atome im Raume als geometrische Isomerie[1]).

Nach den von Fittig aufgestellten Formeln wären in der Isodibrombernsteinsäure die zwei Bromatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden. R. Demuth und V. Meyer haben aber bewiesen, dass dieses nicht der Fall ist[2]). Die Isomerie der zwei Dibrombernsteinsäuren lässt sich daher nur durch folgende von Wislicenus aufgestellte Formeln erklären:



Man mag die Tetraëder drehen wie man will, die zwei Figuren werden nie zur Deckung gelangen.

Kolbe erkannte das Gesetz der Atomverkettung nie an, und machte die heftigsten Angriffe auf die modernen Structur-

---

[1]) Räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Leipzig 1887. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 264.

chemiker. Er nannte Kekulé einen chemischen Dichter, dessen Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen Phantasiegebilde seien. Wenn man versuche, in grobsinnlicher Weise mechanisch die vermeinte räumliche Lagerung der Atome durch Malen auf dem Papier zu veranschaulichen, so sei dieses ein eitles Formelgaukelspiel. Baeyer stellte in seinen glänzenden Untersuchungen über Indigo, welche später erwähnt werden, für denselben zunächst folgende Formeln auf:

O_2
C—CH—CH—C
C_6H_4 N N C_6H_4

N—C_6H_4
C
HC O
HC—O
C
N—C_6H_4

Kolbe sagt über die erste: „Das ist Indigo à la Regenschirm, das Dach und der Knopf des Schirmes sind vorhanden, nur fehlt es am — Stiel! — das nächste Bild führt uns Indigo à la Treppenthurm vor.“

Die Bewegungen der Atome im Raum, das Aneinanderprallen derselben im Molekül, ihr Aneinanderkleben, die Angelhaken, womit sie sich fingen, seien Hirngespinnste.

Von van't Hoff's oben erwähntem Buche sagt er, es enthalte unglaublichen chemischen Unsinn. Besonders empörte ihn der Ausdruck chemischer Ort. Da Ort *locus* heisst, so könnten wir annehmen, dass man unter dem chemischen Ort etwa einen chemischen *locus*, einen gewissen Ort, Ablagerungsstelle oder dergleichen verstanden wissen will, bis wir erfahren, dass es umgekehrt Anlagerungsstelle bedeutet.

Zur Warnung für Diejenigen, welche Gefahr laufen, durch die Phrasen der modernen Lehren der Chemie das Verständniss für die exacte Chemie zu verlieren, giebt er folgendes, etwas modificirtes Citat aus Faust:

„Nachher vor allen anderen Sachen
Müsst Ihr Euch an die „Structurchemie“ machen,
Da seht, dass Ihr tiefsinnig fasst,
Was in des Menschen Hirn nicht passt;
Für was drein geht und nicht drein geht,
Ein prächtig Wort zu Diensten steht.“

Kolbe nennt wiederholt Berzelius seinen Meister und Führer, und das Festhalten an den von diesem vorgezeichneten, exact wissenschaftlichen Principien habe reichliche Früchte eingetragen; die modernen Chemiker seien durch vorgefasste Meinungen beeinflusst und stellten, aus naturphilosophischen Abstractionen entsprungen, Dogmen auf; sein Bemühen sei, dieses chemische Unkraut auszurotten. Er konnte nicht einsehen, dass zum Fortschritt in allen Zweigen der Naturwissenschaft fortwährend neue Hypothesen erforderlich sind. Dass darunter auch blödsinnige vorkommen können, ist leider nicht zu ändern; aber mit solchen wird man schon fertig.

Uebrigens wurde er durch die Macht der Thatsachen gezwungen, seine Ansichten fortwährend zu ändern.

Nachdem er die von Gerhardt aufgestellten Atomgewichte für Sauerstoff und Kohlenstoff angenommen hatte, hob er hervor, dass er zuerst die Vierwerthigkeit des letzteren erkannt habe, indem er zeigte, dass er in seinen meisten Verbindungen als vierwerthiges Doppelatom, wie man früher sagte, fungire. Er habe zwar den Ausdruck vierwerthig nicht gebraucht, weil sich derselbe von selbst verstehe.

Für das Benzol, welches er als Triacetylen auffasste, stellte er folgende Formel auf:

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\} CH, CH \left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.$$

Mit derselben erklärte er die Isomerie der Disubstitutionsproducte gerade wie Kekulé. Statt der Striche benutzte er das Komma und Klammern; seine Formel stimmt mit der Prismenformel überein, was ihm Kekulé entgegenhielt. Kolbe behauptete aber, beide seien wesentlich verschieden: „Meine

Formel ist der bestimmte Ausdruck eines chemischen Gedankens, welcher vor Aufstellung derselben eingehend entwickelt wurde. Danach leitet sich das Benzol in letzter Linie von dem Methan ab und steht in nächster Beziehung zu dem zwar noch nicht isolirten, gewiss aber darstellbaren Diäthylen.“

Die Structurformeln des Benzols enthielten keine derartigen Gedanken; sie seien nur Schemata, aus denen man erkennen soll, wie die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome so mit einander verbunden sind, dass keine Affinität ungesättigt bleibt.

Kolbe meint, die jetzigen Chemiker seien nur noch Naturphilosophen.

Diesen und ihren Constructionen gegenüber stellte man sich seit 1848 auf den nicht ungerechtfertigten, aber einseitigen Standpunkt der blossen Empirie. Derselbe vergisst, dass die Wissenschaft nicht nur in der Feststellung der einzelnen Thatsachen, sondern auch in ihrer richtigen Gruppirung, in der Entwickelung ihres Zusammenhanges unter einander und damit in ihrer Erklärung besteht. Mit der Anwendung einer einzigen Schlussform, der Induction, kommen wir nicht aus.

Heute ist dieser Standpunkt in der gesammten Naturwissenschaft überwunden. In der Chemie zeigt sich dieses am besten in der Geschichte der Isomerie. Der Begriff derselben ging aus Thatsachen hervor, welche keine Erklärung dafür abgaben und demnach weiteres Denken erforderten, nämlich die Aufsuchung ihres richtigen Zusammenhanges mit anderen Thatsachen. Dieses ist aber nur auf dem Wege der Hypothese möglich, wie ihn die „Structurchemie“ betreten hat.

Für uns ist die Hypothese nur ein Mittel zum Zweck; kann sie nicht länger alle Thatsachen erklären, so machen wir eine bessere und werfen die alte in die Rumpelkammer.

X.

Die Synthese organischer Verbindungen. — Harnstoff. — Essigsäure. — Die Paraffine. — Alkohole und fette Säuren. — Glycerin und Fette. — Pflanzensäuren. — Zucker. — Coniin. — Harnsäure.

Die wichtige Entdeckung Wöhler's, dass sich Ammoniumcyanat leicht in Harnstoff umwandelt, konnte nicht, wie schon erwähnt, als Synthese einer organischen Verbindung aufgefasst werden, da zu der Zeit es noch nicht gelungen war, Cyanverbindungen direct aus ihren Elementen darzustellen, was man erst später fertig brachte. Bis 1845 war es nicht gelungen, eine andere organische Verbindung aus den Elementen aufzubauen. Kolbe fand aber in diesem Jahre eine einfache Synthese der Essigsäure. Wenn man Schwefel mit Kohle erhitzt, so entsteht Schwefelkohlenstoff, CS_2, welcher von Chlor in Tetrachlormethan, CCl_4, verwandelt wird. Leitet man dessen Dampf durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt es in Chlor und Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, welches sich mit Chlor zu Hexchloräthan, C_2Cl_6, verbindet. Geschieht dieses in Gegenwart von Wasser und im Sonnenlicht, so wird ein Theil im *status nascendi* in Trichloressigsäure verwandelt:

$$CCl_2{=}CCl_2 + Cl_2 + 2H_2O = CCl_3.CO.OH + 3HCl.$$

Kolbe führte dieselbe nach Melsens' Verfahren (S. 40) in Essigsäure über, und fand, dass letztere nicht nur durch Einwirkung von Kaliumamalgam und Wasser erhalten wird, sondern auch, wenn man den galvanischen Strom durch die

wässerige Lösung der Trichloressigsäure leitet und als Elektroden zwei amalgamirte Zinkplatten benutzt[1]).

Regnault fand dann, dass das Tetrachlormethan in alkoholischer Lösung mit Kaliumamalgam behandelt, wieder in Sumpfgas übergeht, aus dem es sich durch Substitution bildete[2]). Hierdurch war bewiesen, dass dieser Kohlenwasserstoff sich auf zwei Weisen synthetisch gewinnen lässt, einmal vom Schwefelkohlenstoff ausgehend, und ein anderes Mal durch Erhitzen von Essigsäure mit einem Alkali.

Eine andere Synthese wurde später von Berthelot entdeckt (S. 77).

Sumpfgas war bis 1848 das einzige, genauer bekannte Glied der Paraffinreihe. Von diesem Jahre an eröffneten die Untersuchungen Kolbe's über die Elektrolyse der fetten Säuren, und die von Frankland über die Einwirkung von Zink auf die Jodide der Alkoholradicale ein neues Entdeckungsfeld, das bald reichliche Ernten lieferte. Wie schon erwähnt, hielt man die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe für die freien Radicale. Gerhardt und Laurent statteten einen Bericht darüber an die Akademie ab und schlugen vor, die Formeln zu verdoppeln, um sie in Uebereinstimmung mit Avogrado's Gesetz zu bringen. Sie betrachteten sie als wahre Homologe des Sumpfgases, eine Ansicht, welche auch Hofmann aussprach, welcher darauf hinwies, dass, wenn man die kleineren Formeln annehme, die Erhöhung des Siedepunktes für jede Zunahme von CH_2 doppelt so gross sei, als die, welche Kopp's Gesetz verlange.

Neben diesen sogenannten Radicalen entdeckte Frankland eine andere Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche ihrer Bildungsweise nach als Hydride der Radicale und die wahren Homologen des Sumpfgases betrachtet wurden, und die nach Brodie's Ansicht zu den Radicalen in derselben Beziehung stünden, wie die Alkohole zu den Aethern:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 181. — [2]) Cours élémentaire de chimie 4, 274; Gerhardt, Traité 1, 603.

Aethylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$

Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$

Er sah auch die Existenz gemischter Radicale voraus, welche sich zu den einfachen Radicalen verhielten, wie die einfachen Aether zu den von Williamson dargestellten gemischten Aether:

Aethylamyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}$ Aethylamyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O.$

Diese gemischten Radicale wurden von Wurtz entdeckt, welcher sie erhielt, indem er ein Gemisch von zwei Jodiden, wie Aethyljodid und Amyljodid, mit Natrium behandelte. Seine Resultate galten als überzeugender Beweis dafür, dass die Homologen des Sumpfgases in zwei Classen zerfallen, in Hydride oder Verbindungen von Alkoholradicalen mit einem Atom Wasserstoff und in Radicale, von welchen sich zwei zu einem Molekül vereinigen, gerade wie es zwei Wasserstoffatome thun.

Erst 1865 zeigte der Verfasser, dass kein Unterschied zwischen beiden Classen besteht. Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylamyl erhielt er ein Heptylchlorid, $C_7H_{15}Cl$, während Dimethyl und Aethylwasserstoff in Aethylchlorid übergingen und folglich identisch sind, was aus dem früher Gesagten leicht verständlich ist.

Die Ansichten von Gerhardt und Laurent fanden so eine glänzende Bestätigung, und die Methoden von Frankland und Wurtz erwiesen sich als wahre Synthesen.

Paraffine lassen sich auch noch auf andere Weise synthetisch darstellen, welche weiter unten beschrieben wird. Durch Einwirkung von Chlor gehen sie in Chloride über, die man leicht in Amine und Alkohole und letztere in fette Säuren verwandeln kann.

Diese Verbindungen erhält man jedoch besser durch andere synthetische Methoden.

Schon 1847 hatten Kolbe und Frankland, sowie Dumas, Malaguti und Leblanc gefunden, dass beim Kochen der Cyanide der Alkoholradicale mit Kalilauge man fette Säuren erhält, welche ein Kohlenstoffatom mehr enthalten als der Alkohol, aus dem das Cyanid gewonnen wurde. Diese Reaction wurde später bei der Synthese organischer Körper von der grössten Wichtigkeit.

Uebrigens hatte schon Winkler 1832 eine ähnliche Synthese ausgeführt, indem er durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Bittermandelöl oder Benzaldehyd, C_7H_6O, die Mandelsäure oder Phenylglycolsäure, $C_8H_8O_3$, erhielt, welche vier Jahre später von Liebig ausführlich untersucht wurde. In derselben Weise stellte Strecker aus Aldehyd und Blausäure die Milchsäure dar (S. 108); aber erst viel später wurden diese Reactionen als wahre Synthesen erkannt.

Diese Beispiele zeigen, dass wir unter organischer Synthese nicht nur den Aufbau von Verbindungen aus den Elementen, sondern auch die Verkettung von Kohlenstoffatomen verstehen. Zu dieser Classe gehört auch die künstliche Darstellung des Zimmtöls, welche Chiozza 1856 zu Stande brachte, indem er Bittermandelöl mit Aldehyd und Salzsäure erhitzte:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5.CH{=}CH.CHO + H_2O.$$

Zimmtöl ist der Aldehyd der Zimmtsäure, welche Bertagnini in demselben Jahre künstlich darstellte, indem er Bittermandelöl mit Acetylchlorid erhitzte:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COCl = C_6H_5.CH{=}CH.COCl + H_2O = C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH + HCl.$$

Eine andere wichtige Synthese wurde von Wanklyn 1858 entdeckt, indem er fand, dass sich Kohlendioxid mit Natriumäthyl direct zu Natriumpropionat vereinigt:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na.$$

Eine Aufgabe, welche die Chemiker lange beschäftigte, war die, Kohlenstoff und Wasserstoff direct zu verbinden. Gelöst wurde sie 1859 von Berthelot, welcher fand, dass, wenn man

den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenpolen in einer Atmosphäre von Wasserstoff erzeugt, sich Acetylen, C_2H_2, bildet, das sich mit Wasserstoff zu Aethylen, C_2H_4, und Aethan, C_2H_6, vereinigt.

Von dieser Zeit an machte die synthetische Darstellung organischer Verbindungen raschen Fortschritt. Eine Lieblingsaufgabe der Chemiker war lange Zeit, die fetten Säuren zu den Alkoholen zu reduciren, da man aus den Cyaniden der letzteren die nächst höhere fette Säure gewinnen kann, und so im Stande wäre, beide Reihen synthethisch darzustellen. Die Aufgabe schien gelöst, als Mendius fand, dass diese Cyanide sich mit freiwerdendem Wasserstoff zu einem Amin vereinigen; Methylcyanid liefert Aethylamin:

$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2.$$

Hofmann hatte vorher schon gezeigt, dass salpetrige Säure die Amine in Alkohole verwandelt:

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + H_2O + N_2.$$

Indem man nun Aethylcyanid darstellte, sollte dasselbe in primären Propylalkohol, $C_3H_7.OH$, übergehen, welcher sich auch bildet; aber nebenbei entsteht zugleich Propylen, C_3H_6, das sich zum Theil mit Wasser zu secundärem Propylalkohol vereinigt. Man erhält so ein schwer trennbares Gemisch, und die Einfachheit der Reaction hört auf.

Man hat aber das Problem in anderer Weise gelöst. Williamson machte schon 1852 darauf aufmerksam, dass, wenn man das Calciumsalz einer fetten Säure mit Calciumformiat erhitze, sich deren Aldehyd bilden müsse [1]):

$$(CH_3.CO.O)_2Ca + (HCO.O)_2Ca = 2CH_3.CHO + 2CaCO_3.$$

Versuche von Piria [2]) und Limpricht [3]) bewiesen die Richtigkeit dieser Hypothese, worauf Wurtz fand, dass die Aldehyde sich mit freiwerdendem Wasserstoff zu Alkoholen vereinigen [4]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 81, 87. — [2]) Ibid. 100, 104. — [3]) Ibid. 101, 291. — [4]) Compt. rend. 54, 914.

Hiermit war der Weg gebahnt, um die Alkohole und fetten Säuren systematisch aufzubauen. Es stellten sich dem jedoch noch verschiedene Schwierigkeiten in den Weg, und es gelang erst Rossi und Lieben, von 1869 an die Methode so auszubilden, dass man, mit dem gewöhnlichen Alkohol anfangend, die ganze Reihe der normal primären Alkohole und entsprechenden Säuren synthetisch darstellen kann.

Aus Aethylalkohol stellt man zuerst, mittelst Acetonitril, Propionsäure dar, und erhitzt deren Calciumsalz mit Calciumformiat. Man erhält so Propionaldehyd, der sich mit Wasserstoff zu Propylalkohol verbindet, und aus letzterem erhält man dann Propylcyanid oder Butyronitril, das man dann in Buttersäure, Butyraldehyd und Butylalkohol verwandelt. Durch Wiederholung dieser Reaction sind sie bis zum Octylalkohol, $C_8H_{18}O$, gelangt, und Krafft hat später noch weitere Homologe dargestellt, deren Endglied der Octodekatylalkohol, $C_{18}H_{38}O$, ist, welcher der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, entspricht und der auch neben Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, im Wallrath vorkommt, während das bis jetzt bekannte höchste Glied der Gruppe der im Wachs enthaltene Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, ist.

Eine andere Methode, welche von Frankland und Duppa entdeckt worden ist und von anderen Chemikern weiter ausgebildet wurde, gestattet nicht nur die Synthese der fetten Säuren, sondern auch die anderer Reihen und verschiedener sonstiger Verbindungen. Sie beruht darauf, Wasserstoff im Methyl der Essigsäure durch kohlenstoffhaltige Radicale zu ersetzen. Zu diesem Zwecke stellt man zunächst Acetessigsäureester, $CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$, dar (S. 141), welcher schwach saure Eigenschaften besitzt, was durch die Gegenwart der zwei Carbonylgruppen bedingt ist. Wirkt man mit Natrium darauf ein, so erhält man die ursprüngliche Natriumverbindung in reinem Zustande. In derselben lässt sich leicht durch Behandlung mit einem Jodid das Natrium durch ein Alkoholradical ersetzen, und in dieser Verbindung kann dann wieder das zweite Wasserstoffatom durch Natrium und letzteres dann wie oben durch ein Radical vertreten werden. Alle diese Ver-

bindungen werden, wie der Acetessigester selbst, durch concentrirte Kalilauge in folgender Weise zersetzt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + 2HOK = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OK \\ CHXY \\ | \\ CO.OK \end{array} + HO.C_2H_5.$$

In dieser Formel bedeuten X und Y entweder Wasserstoff, oder irgend welche Alkoholradicale. Wie man sieht, lassen sich durch diese Reaction nicht bloss homologe, sondern auch viele isomere Säuren aufbauen, wie z. B. die folgenden:

Pentoylsäure	Valeriansäure	Methyläthylessigsäure
CH_3	CH_3 CH_3	CH_3
CH_2	CH	CH_2
CH_2	CH_2	$CH—CH_3$
CH_2	$CO.OH$	$CO.OH$
$CO.OH$		

Die Pentoylsäure erhält man, indem man in der Essigsäure ein Atom Wasserstoff durch primäres Propyl ersetzt, während secundäres Propyl Valeriansäure liefert. Um die dritte Säure zu gewinnen, muss man erst auf die Natriumverbindung mit Aethyljodid einwirken, wobei Aethylacetessigsäureester, $CH_3.CO.CH(C_2H_5)CO.OC_2H_5$, entsteht, denselben mit Natrium behandeln, und den so erhaltenen Körper durch Methyljodid in Methyläthylacetessigester verwandeln, welchen man dann durch Kalilauge zersetzt.

Wie Williamson gezeigt hat, entsteht, wenn man ein Gemisch von Calciumacetat mit dem Calciumsalz einer fetten Säure destillirt, ein Keton, das ein Atom Kohlenstoff mehr als letztere enthält[1]):

[1]) Ann. Chem. Pharm. 81, 86.

$$\begin{matrix} CH_3.CO.O \\ CH_3.CO.O \end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix} C_2H_5.CO.O \\ C_2H_5.CO.O \end{matrix}\!\!>\!Ca = 2\,CaCO_3 + 2\,CH_3.CO.C_2H_5.$$

Erhitzt man die Ketone, sowie die Alkohole oder fette Säuren mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor, so wird der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt und man erhält Paraffine, von denen Krafft die der normalen Reihe bis zum Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$, dargestellt hat (S. 117)[1].

Aus den classischen Untersuchungen Chevreul's und Berthelot's ergab sich, dass die Fette zusammengesetzte Aether sind. Erhitzt man sie mit Alkalien, so bildet sich Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, und Seife, die ein Gemisch der Salze von fetten und nahe verwandten, wasserstoffärmeren Säuren sind. Wie Berthelot weiter fand, bilden sich wieder Fette, wenn man Glycerin mit Fettsäuren erhitzt. Buttersäure liefert Tributyrin oder Propenyltributyrat, welches ein Hauptbestandtheil der Butter ist:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HO.CO.C_3H_7 = C_3H_5(O.CO.C_3H_7)_3 + 3\,H_2O.$$

Zur Synthese von Fetten war jetzt nur noch nöthig, Glycerin oder Propenylalkohol aus den Elementen aufzubauen, was Friedel und de Silva gelang. Sie gingen von Dimethylketon, $CH_3.CO.CH_3$, aus, welches auf verschiedene Weise synthetisch erhalten werden kann. Dasselbe verbindet sich mit Wasserstoff zu secundärem Propylalkohol, $CH_3.CH(OH)CH_3$, den man leicht in Propylen, $CH_3.CH{=}CH_2$, überführen kann. Erhitzt man nun dessen Chlorid, $CH_3.CHCl.CH_2Cl$, mit Chlorjod, so entsteht Propenyltrichlorid, $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Glycerin übergeht:

$$C_3H_5Cl_3 + 3\,H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3\,HCl.$$

Berthelot und Luca fanden 1854, dass Glycerin durch Einwirkung von Jod und Phosphor sich in Allyljodid, C_3H_5J, verwandelt. Erhitzt man dasselbe mit Kaliumsulfid, so bildet

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1687, 1711; 19, 2218.

sich Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, oder Knoblauchöl, das auch in den Zwiebeln, in *Asa foetida* u. s. w. vorkommt, während Allylthiocarbamid, $C_3H_5N.CS$, oder Senföl sich leicht bildet, wenn man das Jodid mit Ammoniumthiocyanat erhitzt.

Hofmann stellte dann eine Reihe anderer Thiocarbimide dar, welche dem Senföl sehr ähnlich sind und die er daher als „Senföle“ bezeichnete. Von diesen bildet das secundäre Butylthiocarbimid, $C_2H_5(CHN.CS)CH_3$, den Hauptbestandtheil des ätherischen Löffelkrautöls.

Folgende, nahe verwandte Säuren kommen in der Natur häufig vor:

Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$
Weinsäure	$C_4H_6O_6$

Die Synthese der Bernsteinsäure verdanken wir Maxwell Simpson. Durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Aethylenbromid erhielt er Aethylencyanid, welches beim Erhitzen mit Salzsäure in Bernsteinsäure überging:

$$C_2H_4(CN)_2 + 2H_2O + 2HCl = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_4Cl.$$

Wenn man letztere mit Brom erhitzt, so bildet sich Monobrombernsteinsäure, welche, wie Kekulé fand, in Aepfelsäure übergeht, wenn man sie mit Wasser und Silberoxid kocht:

$$2C_2H_3Br(CO_2H)_2 + Ag_2O + H_2O =$$
$$2C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 + 2AgBr.$$

Durch weitere Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure erhält man Dibrombernsteinsäure, welche, wie Kekulé sowie Perkin und Duppa zeigten, sich leicht in Weinsäure verwandelt, wenn man sie mit Kalkmilch oder ihr Silbersalz mit Wasser kocht:

$$C_2H_2Br_2(CO_2H)_2 + Ca(OH)_2 = C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + CaBr_2.$$

Eine andere interessante Synthese der Weinsäure wurde von Debus entdeckt, welcher sie aus Oxalsäure erhielt, die,

wie Kolbe fand, sich synthetisch bildet, wenn man Kohlendioxid über auf 360⁰ erhitztes Natrium leitet:

$$\begin{array}{l} O{=}C{=}O \\ O{=}C{=}O \end{array} + 2\,Na = \begin{array}{l} O{=}C{-}ONa \\ \quad | \\ O{=}C{-}ONa \end{array}$$

Von freiwerdendem Wasserstoff wird Oxalsäure in Glyoxylsäure und dann in Glycolsäure verwandelt:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O$$

Behandelt man nun eine weingeistige Lösung von Aethyloxalat mit Natriumamalgam, so entsteht ausser diesen Säuren noch Weinsäure, indem Wasserstoff zugleich auf zwei Moleküle Glyoxylsäure einwirkt:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH(OH)_2 \\ CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H_2O$$

So leiten uns einige einfache Schritte vom Kohlendioxid, einem Hauptnahrungsmittel der Pflanzen, zu einer wichtigen Pflanzensäure, und diese Synthese beansprucht unser Interesse um so mehr, da Glycolsäure in den grünen Blättern des wilden Weins (*Ampelopsis hederacea*) und in unreifen Trauben vorkommt, in den reifen aber nur Weinsäure.

Wie schon erwähnt, existirt dieselbe in zwei optisch isomeren Formen, welche sich zu inactiver Traubensäure vereinigen. Wie Pasteur gezeigt hat, lässt sich letztere wieder in ihre Componenten spalten. Wenn man eine Lösung von Natriumammoniumracemat krystallisiren lässt, so bilden sich zwei Arten von Krystallen, welche sich dadurch unterscheiden,

dass kleine hemiëdrische Flächen von derselben Gestalt und Grösse bei einigen auf der linken und bei anderen auf der rechten Seite auftreten, in der Art, dass der eine Krystall als Spiegelbild des anderen erscheint. Trennt man sie und stellt daraus die Säuren dar, so erhält man die zwei activen Weinsäuren.

Die künstlich dargestellte Weinsäure ist ebenfalls optisch inactiv, lässt sich aber nicht, wie die Traubensäure, zerlegen. Jungfleisch fand aber, dass sie in Traubensäure übergeht, wenn man sie mit Wasser auf 175° erhitzt, und so gelang es ihm, aus Aethylen alle vier Modificationen darzustellen.

Auch andere künstlich dargestellte organische Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind nicht optisch activ, aber in vielen Fällen gelingt es, sie in solche überzuführen. Einer der einfachsten Fälle ist Propylenglycol, $CH_3.CH(OH)CH_2.OH$. Le Bel fand, wenn man zu einer wässerigen Lösung des Glycols *Bacterium termo* und dessen Nahrungsstoffe, wie Ammoniumsalze, Phosphate und Sulfate setzt, eine Gährung eintritt, bei welcher ein Theil des Glycols in Propionsäure und Milchsäure übergeht, während der nicht angegriffene nun linksdrehend ist. Das aus diesem dargestellte Propylenoxid, C_3H_6O, siedet bei 35°, ist rechtsdrehend und die flüchtigste aller bis jetzt bekannten optisch activen Substanzen.

Auch die Citronensäure, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist, und häufig zusammen mit Weinsäure und Aepfelsäure vorkommt, ist synthetisch erhalten worden, und ihre Synthese ist ein vortreffliches Beispiel für den Ausspruch, dass man jede in der organischen Natur vorkommende Verbindung künstlich darstellen kann, sobald man ihre Constitution erkannt hat. Den ersten Schritt dazu that Liebig, welcher ihre Molekularformel richtig feststellte und zeigte, dass sie dreibasisch ist. Beim Erhitzen verliert sie ein Molekül Wasser und geht in die ebenfalls dreibasische Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, über; hieraus geht hervor, dass sie ausser drei Carboxylen ein Hydroxyl enthält, was ferner noch dadurch bewiesen ist,

dass sich ein Wasserstoffatom leicht durch Säureradicale ersetzen lässt. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich zunächst die rationelle Formel: $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$. Die Aconitsäure verbindet sich mit Wasserstoff zu Tricarballylsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$, welche man auch aus Propenyltribromid dargestellt hat, indem man das Brom durch Carboxyl ersetzte, und deren Constitution daher sicher erkannt ist. Die Citronensäure aber ist die betreffende Oxysäure, welche in zwei Formen existiren kann:

$CH_2.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$
|	|
$C(OH)CO_2H$	$CH.CO_2H$
|	|
$CH_2.CO_2H$	$CH(OH)CO_2H$.

Von diesen erscheint die erste am wahrscheinlichsten, da die Citronensäure, als Zersetzungsproduct häufig Aceton oder Derivate desselben liefert, und ihre Richtigkeit wurde durch die Versuche von Grimaux und Adam bewiesen. Sie gingen vom Glycerin aus, welches sie durch Einwirkung von Salzsäure in das Dichlorhydrin, $CH_2Cl.CH(OH)CH_2Cl$, überführten, dieses zu Dichloraceton, $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$, oxydirten und dasselbe mit Cyanwasserstoff verbanden, wobei sie Dichloroxyisobutyronitril, $CH_2Cl.C(OH)(CN)CH_2Cl$, erhielten, welches sie durch Salzsäure in die entsprechende Säure verwandelten. Das Natriumsalz derselben wurde dann durch Erhitzen mit einer concentrirten Kaliumcyanidlösung in das Salz der Dicyanoxyisobuttersäure, $CH_2(CN)C(OH)(CO_2H)CH_2.CN$, verwandelt, das Product mit Chlorwasserstoff gesättigt und erhitzt, wobei sich Citronensäure bildete.

Dass die organischen Säuren sich aus Kohlendioxid aufbauen lassen, sah Liebig voraus, welcher in seinen chemischen Briefen sagt:

„Der Kohlenstoff aller Theile und Bestandtheile der Vegetabilien, und durch diese der Thiere, stammt von der Kohlensäure, aller Wasserstoff der stickstofffreien Materien von dem Wasser, der Stickstoff von dem Ammoniak her.“

„Kein Bestandtheil einer Pflanze oder eines Thiergebildes enthält auf ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Atome eines anderen Elementes, die überwiegende Mehrzahl enthält auf ein Kohlenstoffatom weniger als zwei andere Atome.“

„Alle Bestandtheile der Organismen sind mehr oder weniger veränderte Kohlensäure-Atome oder Gruppen von Kohlensäure-Atomen; sie sind entstanden in der lebenden Pflanze unter Mitwirkung des Sonnenlichts aus der durch die Wurzeln und Blätter aufgesaugten Kohlensäure, in Folge einer Abscheidung und Ausscheidung ihres Sauerstoffs, an dessen Platz eine gewisse Menge Wasserstoff, oder Stickstoff und Wasserstoff tritt. In der einfachsten Form gedacht, ist z. B. der Traubenzucker ein Kohlensäureatom, in welchem an die Stelle von einem Sauerstoffatom ein Wasserstoffatom getreten ist.“

„Die in den Vegetabilien so verbreiteten organischen Säuren, wie die Oxalsäure (in dem Sauerklee), die Aepfelsäure (in den meisten Früchten), die Citronensäure stehen zu einander und zu der Kohlensäure in einer ähnlichen einfachen Beziehung wie der Traubenzucker. Durch Austreten von einem Sauerstoffatom aus zwei Kohlensäureatomen entsteht die Oxalsäure, durch Eintreten von zwei Wasserstoffatomen unter Ausscheidung von zwei Sauerstoffatomen die Aepfelsäure. Wir haben allen Grund zu glauben, dass aus diesen Säuren der Zucker, das Gummi, die Holzfaser entsteht, dass es die einzelnen Glieder einer Reihe sind, welche den Uebergang des Kohlensäureatoms in Zucker und die höheren organischen Atome vermitteln.“

Wir können nun leicht Zucker in Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure überführen; aber auch das umgekehrte Problem, Zucker aus einfacheren Molekülen aufzubauen, wird bald seine Lösung finden.

Die Zuckerarten zerfallen in zwei verschiedene Gruppen. Zu der ersten gehört der Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, welcher beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser die zwei isomeren Körper $C_6H_{12}O_6$ liefert, welche Fruchtzucker oder Lävulose und Traubenzucker oder Dextrose

genannt werden, und deren Constitution erkannt ist. Beide enthalten fünf Hydroxyle; der Traubenzucker ist zugleich ein Aldehyd und der Fruchtzucker ein Keton:

Dextrose	Lävulose
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$
$\vert$	$\vert$
$CH.OH$	$CH.OH$
$\vert$	$\vert$
$CH.OH$	$CH.OH$
$\vert$	$\vert$
$CH.OH$	$CH.OH$
$\vert$	$\vert$
$CH.OH$	CO
$\vert$	$\vert$
CHO	$CH_2.OH$

Wie schon erwähnt, vereinigen sich beide mit Wasserstoff zu Mannit, $C_6H_8(OH)_6$ (S. 93).

Ausser diesen zwei Zuckerarten kennen wir noch verschiedene Isomeren derselben. Zwei derselben, welche aber nicht in der Natur vorkommen, sind von E. Fischer und J. Tafel aus Glycerin dargestellt worden, welches, mit wasserentziehenden Körpern erhitzt, in Acrylaldehyd, $CH_2{=}CH.CHO$, übergeht, der sich mit Brom zu Dibrompropionylaldehyd, $CH_2Br.CHBr.CHO$, verbindet. Durch Erhitzen derselben erhielten sie zwei Zuckerarten, welche sie α- und β-Acrose nannten. Noch einfacher bilden sich dieselben durch Oxydation des Glycerins, wobei Glyceraldehyd, $CH_2(OH)CH(OH)CHO$, wahrscheinlich neben Dioxyaceton, $CH_2(OH)CO.CH_2.OH$, entsteht, welche sich leicht zu den zwei Zuckerarten condensiren, die grosse Aehnlichkeit mit ihren in der Natur vorkommenden Isomeren haben, sich aber von ihnen durch ihre optische Inactivität unterscheiden. Die künstliche Darstellung der letzteren ist nur eine Frage der Zeit.

Auch in der Natur vorkommende Gifte hat man synthetisch erhalten. Es gelang Ladenburg mit bewunderungswerther Ausdauer, das im Schierling enthaltene Coniin künstlich darzustellen. Die Synthese enthält aber noch eine Lücke, welche jedenfalls bald ausgefüllt wird.

In dem animalischen Oel, welches durch Destillation von Knochen erhalten wird, findet sich eine Reihe homologer Basen, von welchen die zwei ersten Glieder Pyridin, C_5H_5N, und Methylpyridin oder Picolin, $C_5H_4(CH_3)N$, sind. Ersteres hat man synthetisch auf verschiedene Weise erhalten; so bildet es sich, wenn man den Dampf von Aethylallylamin über erhitztes Bleioxid leitet:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ HC & & CH_3 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & NH & \end{array} + 3\,PbO = \begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ | & & \| \\ HC & & CH \\ & N & \end{array} + 3\,H_2O + 3\,Pb.$$

Von grösserem Interesse ist seine Bildung aus Piperidin, $C_5H_{11}N$, einer Base, welche zuerst als Zersetzungsproduct des im Pfeffer enthaltenen Piperins beobachtet wurde. Ladenburg erhielt es, indem er Natrium in eine kochende alkoholische Lösung von Trimethylencyanid eintrug, wobei sich zugleich Trimethylendiamin, Pentamethylendiamin oder Cadaverin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, bildet, eine Base, die auch bei der Fäulniss des Fleisches entsteht. Das Piperidin bildet sich nach der Gleichung:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2.CN \\ CH_2.CN \end{array}\right. + 8\,H = CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle NH + NH_3.$$

Erhitzt man es mit Schwefelsäure auf 300°, so wirkt dieselbe oxydirend, und es entsteht Pyridin.

Das Picolin wird sich in ähnlicher Weise, oder indem man im Pyridin ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt, erhalten lassen. Erhitzt man es mit Paraldehyd, welcher durch Polymerisirung von Aldehyd entsteht und leicht wieder in diesen übergeht, so entsteht Allylpyridin:

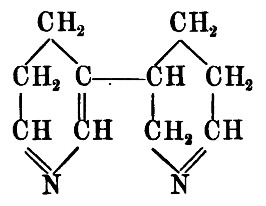
$$C_5H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_3 \\ N \end{array}\right. + COH-CH_3 = C_5H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}CH-CH_3 \\ N \end{array}\right. + H_2O.$$

Setzt man Natrium zu der kochenden Lösung des letzteren, so bildet sich Propylpiperidin, dem folgende Constitution zukommt:

```
      CH2
     /   \
  H2C     CH2
   |       |
  H2C     CH.C3H7
     \   /
      NH
```

Dasselbe besitzt alle Eigenschaften des Coniins, ausgenommen, dass es optisch inactiv ist. Indem Ladenburg es in das weinsaure Salz überführte, fand er, dass ein schwerer und ein leichter lösliches entsteht. Aus ersterem erhielt er rechtsdrehendes, mit dem natürlichen vollkommen identisches Coniin, während das leicht lösliche Tartrat ein linksdrehendes Coniin lieferte.

Auch die Synthese des im Tabak enthaltenen Nicotins steht in naher Aussicht, seitdem es als ein Hexhydrodipyridyl, $C_{10}H_{14}N_2$, erkannt wurde, welches bei der Oxydation in Nicotinsäure, $C_5H_4N.CO_2H$, übergeht, die, mit Kalk erhitzt, in Kohlendioxid und Pyridin zerfällt. Da Nicotin keine Imidogruppen enthält, hat es wahrscheinlich folgende Constitution:



Die Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, welche Scheele 1776 in den Blasensteinen entdeckte, bildet einen normalen Bestandtheil des Harns der Säugethiere, der körner- und fleischfressenden Vögel, der Reptilien, verschiedener Insecten und ist auch im Fleisch des Alligators und in der Lunge, Leber, Milz und im Gehirn des Rindes aufgefunden worden. Die classische Untersuchung von Wöhler und Liebig zeigte, dass sie eine grosse Anzahl interessanter Derivate liefert, deren Anzahl von

Schlieper vermehrt wurde. Baeyer fand dann, dass die meisten zusammengesetzte Harnstoffe sind, dass die Harnsäure zwei Harnstoffreste und drei direct mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthält. Medicus stellte dann eine Constitutionsformel auf, welche das Verhalten der Harnsäure in einfachster Weise erklärt, und deren Richtigkeit durch E. Fischer experimentell bewiesen wurde.

Strecker fand, dass die Harnsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Amidoessigsäure, Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt. Da letztere zwei Verbindungen Zersetzungsproducte des Harnstoffs sind, erhitzte Horbaczewski Amidoessigsäure mit Harnstoff und erhielt Harnsäure, neben anderen Producten. Später gelang es ihm eine Synthese zu ermitteln, die mit der von Fischer bewiesenen Constitutionsformel in vollkommenem Einklang steht. Sie bildet sich nämlich beim Erhitzen von Trichlorlactamid mit Harnstoff:

$$2\begin{array}{c}NH_2\\|\\CO\\|\\NH_2\end{array} + \begin{array}{c}CCl_3\\|\\CH.OH\\|\\CO.NH_2\end{array} = \begin{array}{l}NH-C-NH\diagdown\\|\quad\;\;\|\qquad\;\;\; CO\\CO\;\;\; C-NH\diagup\\|\quad\;\;|\\NH-CO\end{array} + NH_4Cl + 2HCl + H_2O.$$

Nahe verwandt mit Harnsäure ist das im Kaffee und Thee enthaltene Caffein und das in den Cacaobohnen vorkommende Theobromin. Die Constitution dieser zwei Verbindungen hat E. Fischer ebenfalls festgestellt, und ihre Synthese steht daher in naher Aussicht.

XI.

Die Synthese aromatischer Verbindungen. — Benzol. — Benzoësäure. — Bittermandelöl. — Salicylsäure. — Cumarin. — Vanillin. — Krappfarbstoffe.

Eine grosse Anzahl aromatischer Verbindungen ist synthetisch dargestellt worden, von welchen hier nur einige von allgemeinerem Interesse erwähnt werden. Wie schon erwähnt, leiten sich dieselben alle vom Benzol ab, welches zuerst synthetisch von Berthelot erhalten wurde, indem er Acetylen auf schwache Rothgluth erhitzte:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Seitdem hat man es und verschiedene seiner Homologen auf verschiedene andere Weisen erhalten, von welchen nur die folgenden hier aufgeführt werden sollen. R. Kane erhielt 1837 durch Erhitzen von Aceton mit Schwefelsäure das Mesitylen, welches Fittig als Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$, erkannte. Durch Oxydation geht es in Trimesinsäure über, welche, mit Kalk erhitzt, in Kohlendioxid und in Benzol zerfällt:

$$C_6H_3(CO_2H)_3 = 3\,CO_2 + C_6H_6.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Benzol entsteht Monobrombenzol, das, wie Fittig und Tollens zeigten, durch Einwirkung von Natrium auf Methyljodid in Methylbenzol oder Toluol übergeht:

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2\,Na = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Aehnlich lassen sich andere Homologe gewinnen.

Durch Einleiten von Kohlendioxid in ein Gemisch von Brombenzol und Natrium erhielt Kekulé die in der Benzoë und anderen Harzen enthaltene Benzoësäure:

$$C_6H_5Br + 2Na + CO_2 = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Dieselbe Säure erhält man auch leicht durch die Oxydation des Toluols. Phosphorchlorid führt sie in Benzoylchlorid über, aus dem man durch Erhitzen mit Amidoessigsäure die im Harn der Grasfresser enthaltene Hippursäure gewinnt:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} + ClCO.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2.NH(CO.C_6H_5) \\ | \\ CO_2H \end{array} + HCl.$$

Benzaldehyd ist der Hauptbestandtheil des Bittermandelöles, welches man jetzt künstlich darstellt, indem man Chlor in siedendes Toluol leitet, wobei sich Benzalchlorid bildet, welches man mit Natronlauge erhitzt:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2NaOH = C_6H_5.CHO + 2NaCl + H_2O.$$

Das ätherische Oel der gewöhnlichen Kresse und der Kapuzinerkresse besteht, wie Hofmann gezeigt hat, aus Phenylacetonitril, welches sich leicht erhalten lässt, indem man Toluol in Benzylchlorid verwandelt und dieses mit Kaliumcyanid erhitzt:

$$C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl.$$

Phenylpropionitril, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$, ist in der Brunnenkresse enthalten und kann leicht aus Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, erhalten werden.

Wenn man Benzol in Schwefelsäure löst, so bildet sich Benzolsulfonsäure, die, mit Kali geschmolzen, in Carbolsäure oder Phenol übergeht:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + K_2SO_3.$$

Dasselbe findet sich in reichlicher Menge im Steinkohlentheer und in kleinerer im Urin, im Castoreum und den Fichtennadeln, und lässt sich leicht in Salicylsäure überführen, welche in verschiedenen Pflanzen vorkommt, und deren Methylester den Hauptbestandtheil des Wintergrünöls (*Gaultheria procumbens*) bildet. Kolbe und Lautemann erhielten Salicyl-

säure, als sie Kohlendioxid in ein Gemisch von Phenol und Natrium leiteten und gaben für ihre Bildung folgende Gleichung:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH)CO_2Na.$$

Kolbe fand später, dass man sie einfacher erhält, wenn man Natriumphenat in einem Strome von Kohlendioxid erhitzt, wobei er folgende Reaction beobachtete:

$$2C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

R. Schmitt zeigte dann, dass Natriumphenat von Kohlendioxid zunächst in Natriumphenylcarbonat, $C_6H_5O.CO.ONa$, verwandelt wird, welches beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen sich in Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH)CO.ONa$, umsetzt. Bei Kolbe's Reaction findet diese Umsetzung nicht vollständig statt, und bei höherer Temperatur wirkt das Natriumsalicylat auf Natriumphenat, wie folgt, ein:

$$C_6H_4(OH)CO_2Na + C_6H_5.ONa = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Man stellt daher jetzt Salicylsäure, welche in der Medicin und als antiseptisches Mittel Verwendung findet, am besten dar, indem man reines, wasserfreies Natriumphenat in einen Autoclaven bringt, etwas mehr als die berechnete Menge Kohlendioxid unter Abkühlen einpumpt oder sie im festen Zustande einträgt und dann nach einigem Stehen auf etwa 130° erhitzt.

Die Salicylsäure ist Orthooxybenzoësäure, während die aus der Benzoësäure erhaltene Oxysäure die Metaverbindung ist, und ausserdem kennt man die Paraoxybenzoësäure. Die Isomerie dieser Säuren hat jetzt eine einfache Erklärung gefunden (S. 113).

Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)CHO$, findet sich in den Blumen von *Spiraea Ulmaria* und anderen *Spiraea*arten, in *Crepis foetida*, in den Larven von *Chrysomela populi*, welche auf Weiden und Pappeln leben, und in den Käfern selbst. Man erhält ihn synthetisch nach der Methode von Reimer und Tiemann, indem man Phenol in Natronlauge löst und mit Chloroform erhitzt:

$$C_6H_5.OH + 3NaOH + CHCl_3 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + 3NaCl + 2H_2O.$$

Im Pflanzenreich finden sich viele Verbindungen, welche Glykoside genannt werden und in Gemeinschaft haben, durch gewisse Fermente oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und andere Körper zu zerfallen. Zu diesen gehört das in verschiedenen Weide- und Pappelarten vorkommende Salicin, welches sich leicht in Traubenzucker und Saligenin oder Orthooxybenzylalkohol spaltet:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Letzteren erhielt Greene synthetisch durch Erhitzen von Phenol mit Methylenchlorid und Natronlauge:

$$C_6H_5.OH + CH_2Cl_2 + 2NaOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases} + 2NaCl + H_2O.$$

Oxydationsmittel führen ihn in Salicylaldehyd, und das Saligenin in Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$, über, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und Salicylaldehyd zerfällt. Wie Michael zeigte, lässt es sich daraus wieder aufbauen. Acetylchlorid verwandelt Traubenzucker in Acetochlorhydrose; erhitzt man diese mit weingeistigem Kali und Salicylaldehyd, so erhält man Helicin:

$$C_6H_4(OH)CHO + C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_5 + 4C_2H_5.OH + KOH$$
$$= C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)CHO + 4C_2H_3O.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

Dasselbe wird von Wasser und Natriumamalgam wieder in Salicin verwandelt, welches das erste Beispiel eines künstlich dargestellten Glykosides ist.

In verschiedenen Pappelarten findet sich auch Populin, welches beim Kochen mit Barytwasser in Benzoësäure und Salicin zerfällt. Schiff fand, dass es sich auch bildet, wenn man letzteres mit Benzoësäureanhydrid erhitzt:

$$C_{13}H_{18}O_7 + (CO.C_6H_5)_2O = C_{13}H_{17}(CO.C_6H_5)O_7 + HO.CO.C_6H_5.$$

Der Waldmeister, von dem Rembertus Dodonaeus, der berühmte Botaniker und Leibarzt Maximilian's II., schon sagt, dass man ihn in den Wein thue, um das Herz froh und die Leber gesund zu machen, verdankt seinen lieblichen Geruch dem Cumarin, welches auch in den Tonkabohnen, im Steinklee, im Ruchgras und den Fahamblättern, welche in Réunion zu Thee benutzt werden, sowie in den Schoten des Perubalsambaumes vorkommt. Bleibtreu, der es im Waldmeister nachwies, sagt: „Die treffliche Würze, welche den Maiwein auszeichnet, ist nichts Anderes als das Aroma dieses Stearoptens, und ein rein wissenschaftlicher, mit Cumarin bereiteter Maiwein hatte sich von Seiten einer Anzahl jüngerer Bonner Docenten des entschiedensten Beifalls zu erfreuen."

Perkin erhielt es synthetisch durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat:

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ CHO\end{cases} + \begin{matrix}CH_3.CO \\ CH_3.CO\end{matrix}\Big\rangle O = C_6H_4\begin{cases}O - CO \\ | \\ CH = CH\end{cases} + \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CO.OH\end{matrix} + H_2O.$$

Die Synthese des wohlriechenden Zimmtöls, oder des Cinnamaldehyds, $C_6H_5.C_2H_2.CHO$, wurde schon oben erwähnt. Durch Oxydation geht er in Zimmtsäure über, welche auch im flüssigen Storax, im Perubalsam u. s. w. vorkommt. Man benutzt sie, wie später gezeigt wird, zur Darstellung des künstlichen Indigos, und gewinnt sie im Grossen durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Natriumacetat, welche Reaction wir Caro verdanken:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2CH_3.CO.ONa = C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH + CH_3.CO.OH + 2NaCl.$$

Vanille enthält das höchst angenehm riechende Vanillin, welches jetzt im Grossen aus Coniferin dargestellt wird, das im Cambialsaft der Weisstanne, der Fichte, Lärche und anderer Nadelhölzer enthalten ist, und, wie Haarmann und Tiemann zeigten, durch Emulsin, das Ferment der Mandeln, in Traubenzucker und Coniferylalkohol gespalten wird:

$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3.$$

Diesem Alkohol kommt die folgende Constitution zu: $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH{=}CH.CH_2.OH$; durch Oxydation geht er in Vanillin über, welches der entsprechende Aldehyd ist, und das Reimer und Tiemann aus Pyrocatechin, $C_6H_4(OH)_2$, synthetisch erhielten. Dasselbe ist ein krystallinischer Körper, welcher zuerst durch trockene Destillation von Catechu erhalten wurde und auch in den herbstlichen Blättern des wilden Weins und anderen Pflanzen vorkommt. Künstlich erhält man es durch Schmelzen von Phenolorthosulfonsäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, mit Kali. Dasselbe lässt sich leicht in den Monomethyläther überführen, welcher beim Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge in Vanillin verwandelt wird:

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ OCH_3 \end{cases} + CHCl_3 + 3\,NaOH = C_6H_3\begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CHO \end{cases} + 2\,H_2O + 3\,NaCl.$$

Um es aus dem Cambialsaft darzustellen, werden die gefällten Fichtenstämme von der Rinde befreit, das Cambium abgeschabt, der Saft aufgekocht, filtrirt und auf ein Fünftel eingedampft. Das Coniferin, das nach längerem Stehen auskrystallisirt, wird dann einfach mit einer Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure erwärmt.

Erhitzt man Pyrocatechin mit Chloroform und Natronlauge, so entsteht Protocatechualdehyd, der durch Einwirkung von Kali und Methylenjodid in den Methylenäther oder Piperonal übergeht:

$$C_6H_3\begin{cases} CHO \\ OH \\ OH \end{cases} + 2\,KOH + C_2H_2J_2 = C_6H_3\begin{cases} CHO \\ O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 + 2\,KJ + 2\,H_2O.$$

Diese Verbindung bildet Krystalle, welche den Blüthen des Heliotrops täuschend ähnlich riechen, weshalb man sie in der Parfümerie benutzt. Denselben Geruch hat Vanillon, eine Sorte von Vanille, welche dicke, fleischige Kapseln bildet und aus Westindien stammt. Dasselbe, welches zur Heliotropessenz

verwendet wird, enthält, wie Haarmann und Tiemann fanden, kein Piperonal, sondern Vanillin nebst einer anderen Verbindung, welche wahrscheinlich Bittermandelöl ist. Die Parfümeure setzen zur Darstellung der Heliotropessenz dem Vanillonauszuge ein wenig von diesem Oele zu; fügt man etwas zu einer Lösung von reinem Vanillin, so lassen sich beide Substanzen einige Zeit lang durch den Geruch neben einander erkennen; nach monatelangem Stehen aber wird er heliotropähnlich.

Auch die Bildung der rothen Anilinfarben beruht auf einer Synthese, wie E. und O. Fischer nachgewiesen haben. Man erhält sie durch Oxydation eines Gemisches von Anilin mit seinen Homologen. Die einfachste Verbindung ist das Pararosanilin, das man aus Anilin und Paratoluidin gewinnt:

$$2\,C_6H_7N + C_7H_9N + 3\,O = C_{19}H_{17}N_3 + 3\,H_2O.$$

Dasselbe ist ein Derivat des Triphenylmethans, das Kekulé zuerst synthetisch darstellte. Wenn man Brombenzol mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Quecksilberdiphenyl, welches beim Erhitzen mit Benzalchlorid in Triphenylmethan übergeht:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + (C_6H_5)_2Hg = (C_6H_5)_3CH + HgCl_2.$$

Durch Oxydation mit Chromsäure liefert dieser Kohlenwasserstoff das Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C . OH$, welches Salpetersäure zu Trinitrotriphenylcarbinol, $(C_6H_4 . NO_2)_3C . OH$, oxydirt, und dieses wird von Wasserstoff im Entstehungszustande in Triamidotriphenylcarbinol oder Pararosanilin, $(C_6H_4 . NH_2)_3C . OH$, verwandelt.

Die Anzahl dieser Beispiele könnte um viele vermehrt werden; zum Schluss wollen wir nur noch die Geschichte der Synthese der Krappfarbstoffe und des Indigos geben.

Die Wurzel des Krapps oder der Färberröthe (*Rubia tinctorum*) wurde schon in früher Zeit in Indien und Aegypten zum Färben und Kattundruck benutzt, und dabei Methoden angewandt, wie sie noch heute im Gebrauch sind. Plinius berichtet uns: *„Pingunt et vestis in Aegypto inter pauca mirabili*

genere, candide vela postquam attrivere illinentes non coloribus, sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc cum fecere, non adparet in velis: sed in cortinam pigmenti ferventis mersa, post momentum extrahuntur picta. Mirumque, cum sit unus in cortina colos, ex illo alius atque alius fit in veste, accipientis medicamenti qualitate mutatus. Nec postea ablui potest: ita cortina non dubie confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno, pingitque dum coquit. Et adustae vestes firmiores fiunt, quam si non urerentur“ [1]).

Auf diese Weise sind die Zeuge gefärbt, welche die Mumien umhüllen.

Krapp wurde schon frühe im Osten und in Italien cultivirt; sein Anbau fing in Holland im 16. und im Elsass im 17. Jahrhundert an; als die vorzüglichste Sorte galt aber Krapp von Avignon, welcher 1762 von einem Armenier eingeführt wurde, der den Samen aus seiner Heimath mitbrachte.

Im 18. Jahrhundert machte eine Eigenschaft des Krapps grosses Aufsehen, wie Beckmann mittheilt: „Bis zum Jahre 1736 bekümmerten sich um diese Pflanze, ausser den Färbern Landwirthen und Kaufleuten, die den Krap von letzteren erhandelten, um ihn ersteren wieder mit Vortheil zu verkaufen, nur die Kräuterkenner und einige Aerzte, die, nach Versicherung der Alten, der Färberröthe vorzügliche Kräfte zu traueten, welche jedoch andere leugneten oder bezweifelten. Aber in dem genanten Jahre ward eine Eigenschaft der Röthe, und zwar, wie gewöhnlich, durch einen Zufall bekant, der ihr eine neue Aufmerksamkeit zuzog. Nämlich damals speisete Joh. Belchier, ein Englischer Wundarzt, bey einem Kattundrucker, und bemerkte, dass die Knochen in dem aufgesetzten Schweinefleisch roth waren. Als er darüber seine Verwunderung bezeigte, versicherte der Wirth, dass diese Röthe von dem Futter der Schweine entstehe, nämlich von dem Kleien-Wasser, worin die gedruckten Kattune abgesotten würden, als welches von dem gebrauchten Krap roth würde, und diese

[1]) Nat. Hist. Lib. XXXV, cap. XLII.

Farbe den Knochen der Schweine, welche damit gefüttert würden, verursache. Belchier, dem diese Wirkung neu war, überzeugte sich durch Versuche, dass diese Färbe würklich vom Krap, nicht etwa von andern Zuthaten, deren sich die Kattundrucker bedienen, entstehe, und darauf gab er davon der Londonschen Geselschaft der Wissenschaften einen Bericht, den diese in ihre Schriften einrücken liess“ [1]).

Uebrigens war diese Eigenschaft des Krapps schon früher beobachtet, aber nicht allgemein bekannt geworden.

Die Krappwurzel enthält verschiedene Farbstoffe; der wichtigste wurde 1826 von Colin und Robiquet entdeckt, welche ihn Alizarin nannten, abgeleitet von *alizari*, dem orientalischen Namen des Krapps. Littré sagt in seinem Dictionär: „*Espagnol, alizari, de l'arabe asāra, qui signifie le suc extrait d'un végétal par compression.*“ Mein verstorbener College Theodores hat mir mitgetheilt, dass das Wort von *azara*, auspressen oder ausdrücken, abstammt.“

Die Formel des Alizarins blieb zweifelhaft bis 1868, obwohl sich verschiedene ausgezeichnete Chemiker damit beschäftigten. E. Schunck berechnete aus den Ergebnissen seiner Analysen die Formel $C_{14}H_{10}O_4$; er fand dann 1848, dass sich bei der Oxydation Alizarinsäure bildet, von der Gerhardt vermuthete, dass sie identisch mit Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, sei, welche Laurent durch Oxydation des Naphtalins, $C_{10}H_8$, erhalten hatte, was Strecker und Wolff 1850 bestätigten und aus diesem Grunde und den analytischen Ergebnissen die Formel $C_{10}H_6O_3$ aufstellten, welche allgemein angenommen wurde, obwohl Schunck 1852 neue Beweise für die Richtigkeit seiner Formel brachte.

Strecker und Wolff versuchten das Naphtalin in Alizarin zu verwandeln, aber ohne Erfolg. Später gelang es anderen Chemikern, diesen Kohlenwasserstoff in eine Verbindung von obiger Formel überzuführen, welche aber ganz verschieden von Alizarin war und als ein isomerer Körper angesehen wurde.

---

[1]) Beyträge zur Geschichte der Erfindungen, 4, 47; Phil. Trans. Abridged, 8, 79 und 83.

Strecker setzte später seine Untersuchung fort und stellte die Formel $C_{14}H_8O_4$ auf, veröffentlichte aber die analytischen Daten erst nach der Entdeckung des künstlichen Alizarins durch Gräbe und Liebermann 1868.

Baeyer hatte 1866 gefunden, dass Phenol, C_6H_6O, durch glühenden Zinkstaub in Benzol, C_6H_6, verwandelt wird, und man durch diese Reaction auch ähnliche Verbindungen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen kann.

Gräbe und Liebermann fanden nun, dass Alizarin auf diese Weise in Anthracen, $C_{14}H_{10}$, übergeht, welches von Dumas und Laurent im Steinkohlentheer entdeckt, und von Fritsche und Anderson genauer untersucht wurde. Schunck's Formel schien damit bestätigt; aber Gräbe und Liebermann nahmen, noch ehe Strecker seine Analysen veröffentlicht hatte, die Formel $C_{14}H_8O_4$ an, theils aus theoretischen Gründen, theils durch Vergleich aller bekannten Analysen, indem die, welche von dem reinsten, sublimirten Farbstoff ausgeführten Zahlen gaben, welche genau mit dieser Formel stimmen, sogar die erste von Robiquet, welcher aber eine complicirte Formel aufstellte, weil das Atomgewicht des Kohlenstoffs damals noch nicht richtig bestimmt war. Dass Schunck etwas zu viel Wasserstoff fand, ist leicht erklärlich, da bei der älteren analytischen Methode etwas Feuchtigkeit nur schwierig ausgeschlossen werden konnte.

Wie kann aber Alizarin durch Entziehung von Sauerstoff in einen Kohlenwasserstoff übergehen, welcher zwei Atome Wasserstoff mehr enthält? Die Erklärung ist nicht schwierig; Zinkstaub enthält etwas Zinkhydroxid und bei der Einwirkung auf Alizarin findet daher folgende Reaction statt:

$$C_{14}H_8O_4 + Zn(OH)_2 + 5\,Zn = C_{14}H_{10} + 6\,ZnO.$$

Nachdem Gräbe und Liebermann das Alizarin als ein Derivat des Anthracens erkannt hatten, versuchten sie es daraus darzustellen.

Laurent hatte schon gefunden, dass dasselbe durch Oxydation in Anthracenuse, $C_{14}H_8O_2$, übergeht, welche An-

derson genauer untersuchte und Oxanthracen nannte. Dasselbe ist ein sehr beständiger Körper, welcher von Oxydationsmitteln kaum angegriffen wird, was beim Alizarin leicht stattfindet. Letzteres enthält zwei Atome Sauerstoff mehr als Oxanthracen oder Anthrachinon, wie es jetzt genannt wird, und seine Eigenschaften deuten an, dass es zwei Hydroxyle enthält. Gräbe und Liebermann erhitzten daher Anthrachinon mit der erforderlichen Menge Brom, um es in Dibromanthrachinon zu verwandeln, und als sie dieses mit Kali schmolzen, erhielten sie Alizarin:

$$C_{14}H_8Br_2O_2 + 2\,KOH = C_{14}H_6(OH)_2O_2 + 2\,KBr.$$

So wurde zum ersten Male ein in der Natur vorkommender Farbstoff künstlich dargestellt, und es war eine wirkliche Synthese, da Limpricht zwei Jahre vorher gefunden hatte, dass, wenn man Benzylchlorid mit Wasser auf 180^0 erhitzt, sich Anthracen, neben einem anderen Kohlenwasserstoff, bildet:

$$4\,C_6H_5.CH_2Cl = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14} + 4\,HCl.$$

Der letztere wurde später von van Dorp als Benzyltoluol, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$, erkannt, welches Zincke schon vorher erhalten hatte, indem er im Toluol ein Wasserstoffatom durch Benzyl ersetzte. Van Dorp fand weiter, dass dasselbe in Anthracen übergeht, wenn man seinen Dampf durch eine rothglühende Röhre leitet:

```
     CH  CH2  CH            CH  CH  CH
    //  \ /  \ / \\         //  \ /| \ / \\
  HC    C     C    CH      C    C |  C    CH
  |     ||    ||   |    =  |    ||| ||    |     + 2 H2.
  HC    CH    C    CH      C    C |  C    CH
    \\  /  \ / \\ /         \\ / \| / \\ /
     CH  CH3  CH            C   CH  CH
```

Dass ihm diese Constitution zukommt, ist seitdem durch andere Synthesen bewiesen worden. So bildet es sich, wenn man Orthobrombenzylbromid mit Natrium behandelt, oder ein Gemisch von Acetylentetrabromid und Benzol mit Aluminiumbromid erhitzt:

$$C_6H_6 + \begin{array}{c} CHBr_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{array} + C_6H_6 = C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_4 + 4HBr.$$

Anthrachinon entsteht nicht nur durch Oxydation des Anthracens, sondern man erhält es auch, wenn man Tolylphenylketon, $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$, das man durch Oxydation von Benzyltoluol erhält, mit Bleioxid erhitzt, woraus sich folgende Constitution ergiebt:

$$\begin{array}{cccc} & CH \quad CO \quad CH & \\ HC & C \quad\quad C & CH \\ | & \| \quad\quad \| & | \\ HC & C \quad\quad C & CH \\ & CH \quad CO \quad CH & \end{array}$$

Diese wird weiter dadurch bewiesen, dass es beim Schmelzen mit Kali in zwei Moleküle Benzoësäure zerfällt:

$$C_6H_4\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4 + 2KOH = 2C_6H_5.CO.OK.$$

Es ist leicht einzusehen, dass eine Verbindung, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, in zehn isomeren Formen existiren kann, welche jetzt alle bekannt sind. Von diesen hat aber keine, ausser Alizarin, als Farbstoff besonderen Werth, und einige sind überhaupt keine Farbstoffe. Es ist daher höchst bemerkenswerth, dass Gräbe und Liebermann bei ihren ersten Versuchen zur Darstellung von Alizarin es, und nicht eines seiner Isomeren erhielten.

Dass Alizarin ein so vortrefflicher Farbstoff ist, hängt natürlich von seiner Constitution ab. Unter den Disubstitutionsproducten des Benzols und seiner Homologen haben die Orthoverbindungen die intensivste Färbung. Baeyer und Caro haben nun gezeigt, dass Alizarin eine Orthoverbindung ist, indem sie es durch Erhitzen von Orthodioxybenzol oder Pyrocatechin mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhielten:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2H_2O.$$

Hiermit ist aber die Frage nicht erledigt, denn die Hydroxyle können die Stellung 1:2 oder 2:3 haben. Indem sie nun Phenol mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzten, erhielten sie zwei Monoxyanthrachinone, $C_{14}H_7O_2(OH)$, von denen eines das Hydroxyl in der Stellung 1, und das andere in der Stellung 2 haben muss. Als sie nun ein zweites Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzten, lieferten beide Alizarin, in welchem folglich die Hydroxyle die Stellung 1:2 einnehmen.

Zu demselben Schluss ist man auch auf andere Weise gelangt. Krapp enthält, neben Alizarin, noch das isomere Purpuroxanthin und Purpurin, $C_{14}H_5(OH)_3O_2$, das ebenfalls ein werthvoller Farbstoff ist. Ein drittes Isomeres des Alizarins erhielten Baeyer und Caro, indem sie Paradioxybenzol oder Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzten, und nannten es Chinizarin.

Alle diese Verbindungen werden leicht zu Phtalsäure oxydirt und enthalten demnach die Hydroxyle in einem Benzolkern. Wenn man nun in den drei Dioxyanthrachinonen ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht Purpurin, in welchem, da Chinizarin eine Paraverbindung ist, die Hydroxyle die Stellung 1:2:4 = 1:3:4 einnehmen müssen, und in den anderen Verbindungen die folgende:

Alizarin	Purpuroxanthin	Chinizarin
1:2 = 3:4	1:3 = 2:4	1:4

Obiges Verfahren eignete sich nicht zur Darstellung des Alizarins im Grossen. Caro, Gräbe und Liebermann, sowie Perkin entdeckten aber solche Methoden. Früher wurde schon erwähnt, dass beim Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kali

sich Phenol bildet. Löst man nun Anthrachinon in heisser Schwefelsäure und schmilzt das Product mit Natron, so erhält man Alizarin, neben anderen Oxyanthrachinonen, worunter Anthrapurpurin, das mit Purpurin isomer und ein höchst werthvoller Farbstoff ist, da es brillanter als Alizarin färbt.

Die Bildung dieser zwei Körper liess sich einfach erklären, indem man annahm, Alizarin stamme aus einer Anthrachinondisulfonsäure und Anthrapurpurin aus einer Trisulfonsäure ab. Weitere Untersuchungen zeigten aber, dass dem nicht so ist, indem sich eine Monosulfonsäure und zwei Disulfonsäuren bilden. Die erstere geht beim Schmelzen mit Natron zunächst in Monoxyanthrachinon über, welches dann bei höherer Temperatur in Alizarin verwandelt wird, wobei der freiwerdende Wasserstoff reducirend wirkt und wieder Anthrachinon erzeugt:

$$2\,C_{14}H_7(OH)O_2 = C_{14}H_6(OH)_2O_2 + C_{14}H_8O_2.$$

In ähnlicher Weise entsteht aus einer der Disulfonsäuren zunächst das dem Alizarin isomere Isoanthraflavin, aus dem sich dann Anthrapurpurin neben Reductionsproducten bildet.

Der Fabrikant wünscht natürlich die Bildung der letzteren so viel als möglich zu vermeiden, und setzt deshalb der Schmelze Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat, zu. Dale und Schorlemmer hatten schon vorher gefunden, dass, wenn man Anthracen in heisser Schwefelsäure löst, und die Sulfonsäure mit Natron und Kaliumchlorat oder anderen Oxydationsmitteln schmilzt, sich ebenfalls Alizarin bildet.

Schon wenige Jahre nach der Entdeckung des künstlichen Alizarins hatte die Kattundruckerei, die Türkischrothfärberei, die Fabrikation von Krapppräparaten und der Anbau des Krapps eine vollständige Umwälzung erlitten. Ein Freund des Verfassers, welcher damals Avignon besuchte, sagte zu seinem Führer, nachdem er sich diese interessante alte Stadt angesehen hatte, ihm die Krappfelder zu zeigen. Die Antwort war: „Wir bauen keinen mehr, denn er wird jetzt nur noch mit Maschinen gemacht."

Hofmann sagt in seinem Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862, dass England in nicht sehr entfernter Zeit,

statt Millionen für natürliche Farbstoffe auszugeben, wohl das grösste farbenproducirende Land werde, und die blauen aus Steinkohlentheer gewonnenen Farbstoffe nach dem Indigo erzeugenden Indien, das Anilinroth nach dem die Cochenille uns liefernden Mexiko und die gelben Farbstoffe als Ersatzmittel für Quercitron und Safflor nach China und Japan schicken würde.

Hofmann konnte damals keine Ahnung haben, dass der Hauptsitz der Farbenindustrie bald Deutschland sein werde. Er führt ferner aus einem Bericht von Menier[1]) an, dass trotz des hohen Preises der Anilinfarben der Preis der Cochenille, des Safflors, der gelben Farbhölzer bedeutend gesunken. Guatemala thäte deshalb Schritte, ein Ersatzmittel für das Einkommen, welches es bis jetzt von der Cochenille hat, zu finden. Dasselbe gilt für die Canarischen Inseln; die Fortschritte der Farbentechnik haben heute die Cochenille in der Färberei beseitigt, und hierdurch hat sich der Preis der Oxalsäure, die früher beim Roth- und Gelbfärben benutzt wurde, sehr erniedrigt.

Ausser den oben erwähnten Oxyanthrachinonen kennt man noch eine grosse Anzahl anderer; von diesen sind, wie Liebermann und Kostanecki gezeigt haben, nur solche wirkliche Farbstoffe, welche zwei Hydroxyle in der Stellung 1:2, wie im Alizarin, haben.

Nahe verwandt mit Alizarin ist die Chrysophansäure, $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2$, welche ein Derivat des Methylanthracens, $C_{14}H_9.CH_3$, ist und in der Rhabarberwurzel und den Sennesblättern vorkommt. Man erhält dieselbe auch leicht aus Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, welches den wirksamen Bestandtheil von Pó de Bahia oder Araroba bildet, eine Ausscheidung in den Markhöhlen von *Andira Araroba*, welche sich im Handel in kleinen Stücken oder Pulver findet. Dasselbe wurde schon lange in Brasilien als äusserliches Mittel gegen Hautkrankheiten benutzt und von den Portugiesen nach Goa importirt,

---

[1]) Moniteur scientifique, 15. September 1862.

weshalb es am besten als Goapulver bekannt ist, und aus dem man jetzt das Chrysarobin darstellt und in der Medicin als vorzügliches Mittel zur Beseitigung von Flechten, syphilitischen Ausschlägen, parasitischen Hautkrankheiten u. s. w. benutzt.

Wie Liebermann zeigte, absorbirt seine alkalische Lösung leicht Sauerstoff unter Bildung von Chrysophansäure:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7(CH_3)(OH)_3 \\ C_{14}H_7(CH_3)(OH)_3 \end{matrix}\right\rangle O + 4\,O = 2\,C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2 + 3\,H_2O.$$

Er fand dann, dass seine medicinische Wirkung auf dieser Eigenschaft beruht. Da nun Chrysarobin ein Reductionsproduct der Chrysophansäure ist, und Alizarin durch Einwirkung von Ammoniak und Zinkstaub eine dem Chrysarobin ähnliche Verbindung liefert, welche er Anthrarobin nennt, liess er Versuche damit anstellen, welche ergaben, dass es ebenso heilkräftig wirkt, wie Chrysarobin, und den Vorzug hat, keine Hautentzündung hervorzurufen. Auch die Isomeren des Alizarins und die Trioxyanthrachinone geben bei der Reduction Anthrarobine von derselben therapeutischen Wirkung[1]).

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 474.

XII.

Synthese des Indigos. — Indigoblau. — Indigorubin. — Aufgaben, welche noch zu lösen sind. — Schluss.

Eine andere glänzende Entdeckung ist die Synthese des Indigos, der indischen Farbe, welche von verschiedenen Arten von Indigofera und anderen Pflanzen gewonnen wird. Er wird von Dioskorides und Plinius erwähnt. Letzterer sagt: „*Ab hoc maxima auctoritas Indigo. Ex India venit, arundinum spumae adhaerscente limo: cum teritur, nigrum: at in diluendo mixturam purpurae coeruleique mirabilem reddit. Alterum genus ejus est in purpurariis officines innatans cortinis: et est purpurae spuma. Qui adulterant, vero Indico tinguunt stercora columbina: aut cretam Selinusiam vel annulariam vitro inficiunt. Probatur carbone. Reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpurae: et dum fumat, odorem maris*“ [1]).

Die Alten benutzten ihn nur als Malerfarbe und nicht zum Färben, da sie ihn nicht in Lösung bringen konnten. Den Arabern war er auch wohl bekannt; aber in Europa lernte man ihn erst schätzen nach der Entdeckung des Seeweges nach Indien. Sein Gebrauch stiess aber auf heftigen Widerstand; die Anbauer des Waids, der europäischen Indigopflanze, welche in grosser Menge gepflanzt wurde, sahen ihre Privilegien gefährdet, und in Deutschland, England und Frank-

---

[1]) Nat. Hist. Lib. XXXV, Cap. XXVII.

reich wurde er verboten. Der französische König Heinrich IV. erliess sogar ein Edict, worin er Jeden mit dem Tode bedrohte, welcher von dieser schädlichen Waare, die man Teufelsfutter nenne, Gebrauch mache.

Nach und nach aber verdrängte der Indigo den Waid, und sobald die Chemie genügende Fortschritte gemacht hatte, wurde der werthvolle Farbstoff genauer untersucht. Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr umfangreich; hier kann nur das erwähnt werden, welches sich direct auf unseren Gegenstand bezieht.

Den reinen Farbstoff, welcher Indigoblau oder Indigotin genannt wird, erhielt zuerst O'Brien, welcher in seinem Buche „On Calico Printing" 1789 angiebt, dass beim Erhitzen des Indigos sich, wie schon Plinius erwähnt, ein purpurfarbener Dampf entwickelt, welcher sich als blaues Pulver verdichtet, während die Beimischungen zurückbleiben. Nachdem die organische Analyse ausgebildet war, stellte man die Zusammensetzung des Indigoblaus fest und fand als einfachste Formel C_8H_5NO, welche später aus verschiedenen Gründen verdoppelt wurde. Sommaruga ermittelte dann die Dampfdichte, welche die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ bestätigte.

Fritzsche destillirte 1840 Indigo mit Kali und erhielt eine ölige Base, die er Anilin nannte, von *anil* (das Blaue; Sanscrit *nîla*, dunkelblau; *nîlâ*, Indigopflanze), unter welchem arabischen Namen der Indigo zuerst von den Portugiesen eingeführt wurde[1]). Im nächsten Jahre erhielt er durch Kochen von Indigo mit Natrolauge und Braunstein die Anthranilsäure, welche später als Orthoamidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, erkannt wurde, und die, wie er fand, sich beim Erhitzen in Kohlendioxid und Anilin spaltet. Um diese Zeit untersuchten Erdmann und Laurent unabhängig die Oxydationsproducte des Indigos und erhielten Isatin, $C_8H_5NO_2$, das rothbraune Prismen bildet, aber kein Farbstoff ist. Die weitere Unter-

[1]) Wie mein verstorbener Freund Theodores mir mittheilte, hat auch der Nil daher seinen Namen, dessen einer Zweig pleonastisch der blaue Nil genannt wird.

suchung desselben führte zu sehr interessanten Resultaten, wie zur Entdeckung der substituirten Aniline (S. 41), auf die wir uns nicht näher einlassen können, sondern sofort zu denen übergehen, welche Bayer und Knop 1865 erhielten. Sie fanden, dass sich Isatin bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, verwandelt, welches in gelben Nadeln krystallisirt und von Wasserstoff in saurer Lösung zu Oxindol, C_8H_7NO, reducirt wird, das farblose Nadeln bildet. Leitet man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Indol, C_8H_7N, ein farbloser, krystallinischer Körper, der, wie Nencki und Kühne zeigten, sich auch bei der pankreatischen Verdauung bildet und in den Excrementen enthalten ist, die ihm theilweise ihren Geruch verdanken.

Baeyer und Emmerling erhielten 1869 das Indol aus Zimmtsäure, deren Synthese schon oben beschrieben wurde. Sie führten sie in Orthonitrozimmtsäure über, welche beim Erhitzen mit Kali und Eisenfeile in Indol überging:

$$C_8H_6(NO_2)CO_2H = C_8H_7N + O_2 + CO_2.$$

Aus theoretischen Gründen gaben sie aber dem Indol die Formel $C_{16}H_{14}N_2$. Sie fanden 1870, dass, wenn Isatin mit einem Gemisch von Phosphortrichlorid, Acetylchlorid und Phosphor auf 75° bis 80° erhitzt wird, eine grüne Flüssigkeit erhalten wird, welche, wenn man sie ins Wasser giesst, nach einiger Zeit an der Luft einen blauen Niederschlag absetzt, der neben Indigoblau eine andere, wahrscheinlich isomere Verbindung enthält, die sie Indigopurpurin nannten.

Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass sich aus Urin manchmal Indigoblau absetzt. Jaffé fand 1870, dass dieses sich bildet, wenn man etwas Indol unter die Haut einspritzt, und Nencki, welcher dieses 1875 bestätigte, zeigte, dass, wenn man auf in Wasser aufgeschwemmtes Indol mit ozonisirter Luft einwirkt, sich Indigoblau, aber nur in geringer Menge, bildet, da der grössere Theil sofort weitere Oxydation erleidet.

Die Synthese des Indigos war hiermit vervollständigt, aber seine Constitution noch lange nicht erkannt, und nur durch

Aufklärung derselben war es möglich, einfachere Methoden zu seiner künstlichen Darstellung aufzufinden. Ferner waren die Molekularformeln seiner Derivate noch nicht festgestellt.

Nencki bestimmte 1876 die Dampfdichte des Indols, welche zur einfachen Formel C_8H_7N führte. Im nächsten Jahre zeigten Baeyer und Caro, dass sich Indol bildet, wenn man den Dampf von Aethylanilin durch eine rothglühende Röhre leitet:

$$C_6H_5-N\left\langle\begin{matrix}H\\CH_2.CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N\end{matrix}\right\rangle CH + 2H_2.$$

Ein Jahr später gelang es Baeyer, das Oxindol aus Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, die man leicht synthetisch erhalten kann, darzustellen. Salpetersäure führt sie in Orthonitrophenylessigsäure über, welche leicht zur Amidosäure reducirt werden kann. Dieselbe verliert, gleich anderen Orthoverbindungen, leicht die Elemente des Wassers und geht in ihr Anhydrid oder Oxindol über:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.OH\\NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Knop und Baeyer hatten schon gefunden, dass dasselbe durch salpetrige Säure in Nitrosoxindol übergeht, welches bei der Reduction sich in Amidoxindol verwandelt, und dieses liefert Isatin bei der Oxydation. Baeyer stellte daher folgende Formeln auf:

Nitrosoxindol	Amidoxindol	Isatin
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\langle^{NO}\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$	$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\langle^{NH_2}\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$	$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO.$

Letztere Formel hatte Kekulé schon 1869 vorgeschlagen, und sie wurde von Claisen und Shadwell bewiesen. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Orthonitrobenzoësäure entsteht Orthonitrobenzoylchlorid, $C_6H_4(NO_2)COCl$, welches beim Erhitzen mit Silbercyanid in das Nitril, $C_6H_4(NO_2)CO.CN$,

der Orthonitrophenylglyoxylsäure, $C_6H_4(NO_2)CO.CO.OH$, übergeht, und letztere entsteht leicht daraus beim Erhitzen mit Kalilauge. Durch Reduction geht sie in die Amidosäure über, welche sehr unbeständig ist und leicht in Wasser und Isatin zerfällt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO.OH\\NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O.$$

Letzteres kann, wie oben gezeigt wurde, in ein Gemisch von Indigotin und Indigopurpurin verwandelt werden. Um diese Reaction aufzuklären, behandelte Baeyer das Isatin mit Phosphorchlorid und erhielt Isatinchlorid, C_8H_4ClNO, das von freiwerdendem Wasserstoff zu Indigotin reducirt wurde.

Um dessen Constitution weiter aufzuklären, kehrte Baeyer zur Orthonitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)CH{=}CH.CO_2H$, zurück, welche sich mit Brom zu Nitrophenyldibrompropionsäure, $C_6H_4(NO_2)CHBr.CHBr.CO_2H$, verbindet. Natronlauge verwandelt sie in Nitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C.CO_2H$, und erwärmt man deren alkalische Lösung mit Traubenzucker oder anderen Reductionsmitteln, so bildet sich Indigotin in reichlicher Menge. Ferner fand Baeyer, dass, wenn man die Nitrosäure in Schwefelsäure löst, sie sich in die isomere Isatogensäure verwandelt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{\equiv}C.CO_2H\\NO_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H.\quad (N{-}O{-}C)$$

Letztere wird von Wasser sofort in Kohlendioxid und Isatin zerlegt. Ihr Aethylester ist aber beständig und entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den der Orthonitrophenylpropiolsäure. Beide gehen durch Reduction in Aethylindoxylat über, wobei wieder eine molekulare Umsetzung stattfindet. Löst man Indoxylsäure in Natronlauge, so nimmt sie an der Luft Sauerstoff auf, und Indigotin scheidet sich aus. Kocht man die Säure mit Wasser, so zerfällt sie in Kohlendioxid und Indoxyl:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C.OH\\ \quad\rangle C.CO_2H\\ NH\end{array}\right. = CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C.OH\\ \quad\rangle CH\\ NH\end{array}\right. .$$

Letzteres ist eine ölige Flüssigkeit, welche ebenfalls leicht zu Indigotin oxydirt wird und zuerst aus Indoxylschwefelsäure erhalten wurde, die im Harn vorkommt und die Quelle des Indigos ist, welcher sich zuweilen daraus absetzt.

Ferner hat Baeyer nachgewiesen, dass folgende Verbindungen nicht die oben angegebene Constitution haben, sondern folgende:

Indol	Isatin	Nitrosoxindol oder Isatoxim
$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH\\ NH\end{array}\right\rangle CH$	$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ N\end{array}\right\rangle C.OH$	$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}N.OH\\ N\end{array}\right\rangle C.OH$

Baeyer zeigte dann, dass im Indigotin alle Kohlenstoffatome in directer Bindung sind, indem er es durch Reduction von Dinitrodiphenyldiacetylen, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C.C{\equiv}C.C_6H_4(NO_2)$, darstellte.

Da der Farbstoff sich so leicht aus Indoxyl bildet, erscheint es höchst wahrscheinlich, dass er zwei Imidogruppen enthält, was aber noch zu beweisen war, da bei diesen Verbindungen so leicht molekulare Umsetzungen stattfinden, wie bei der Bildung des Isatins. Eine Verbindung von der für dasselbe zuerst aufgestellten Constitution existirt, wie Baeyer gezeigt hat, nicht im freien Zustande, wohl aber Derivate dieses Pseudoisatins, von welchen er, unter anderen, folgende darstellte:

Pseudoisatoxim	Aethylpseudoäthylisatoxim
$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ NH\end{array}\right\rangle C{=}N.OH$	$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ N\\ \vert\\ C_2H_5\end{array}\right\rangle C{=}N.OC_2H_5.$

Ersteres wird von Ammoniumsulfid zu Indigo und letzteres zu Diäthylindigo reducirt:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\\|\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C{=}N.OC_2H_5 + 8H =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\\|\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}CO\\N\\|\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2NH_3 + 2HO.C_2H_5.$$

Die Reduction des Isatins zu Indigo wird durch folgende Gleichungen erklärt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH + PCl_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle Cl + POCl_3 + HCl.$$

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle CCl + 4H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2HCl.$$

Indigo kann noch auf verschiedene andere Reactionen künstlich dargestellt werden; eine der einfachsten Synthesen wurde von Baeyer und Drewsen aufgefunden. Sie erhielten ihn durch Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton:

$$2\,C_6H_4(NO_2)CHO + 2\,CH_3.CO.CH_3 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CH_3.CO.OH + 2\,H_2O.$$

Der künstliche Indigo hat bis jetzt den natürlichen noch nicht verdrängt, weil letzterer billiger zu haben ist. Ob seine Substitutionsproducte, welche Chlor, Brom oder Alkoholradicale enthalten und ebenfalls Farbstoffe sind, Anwendung finden werden, muss die Zeit entscheiden. Wie oben erwähnt, erhielt Baeyer bei seinen ersten Versuchen, neben Indigotin, auch Indigopurpurin, welches, wie Schunck fand, identisch ist mit Indigorubin, das stets, aber nur in kleiner Menge, im Indigo vorkommt. Er hat der Bildung desselben in den Blättern von *Polygonum tinctorium*, welche in China und Japan zur Gewinnung von Indigo dienen, nachgespürt, indem er die Pflanze

mehrere Jahre anbaute. Die jungen Blätter enthalten keine Spur, sondern nur die, welche in der Entwickelung schon weit vorangeschritten sind. Es färbt unter denselben Bedingungen, wie Indigotin; aber während dieses nur ein mattes Dunkelblau erzeugt, giebt Indigorubin ein schönes Purpurblau. Schunck, welcher in diesem Fache eine grosse Autorität ist, meint, dass, wenn es in grösserer Menge zu verschaffen wäre, die Anzahl unserer Farbstoffe durch einen sehr werthvollen bereichert würde.

Baeyer untersuchte es weiter und fand, dass es sich bildet, wenn man heisse Lösungen von Indoxyl und Isatin mischt und daher folgende Constitution hat:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle N.$$

Liebig sagt in seinen chemischen Briefen über die Synthese unorganischer Verbindungen: „Die Krone von allen Entdeckungen der Mineralchemie in Beziehung auf die Hervorbringung von Mineralien war unstreitig die künstliche Darstellung des Lasursteins. Kein Mineral konnte wohl mehr Interesse erregen, als dieses. Von dem schönsten Himmelblau, unveränderlich an der Luft und im Feuer, lieferten seine subtilsten Theile die kostbarste Malerfarbe. Der Ultramarin war theurer als Gold, seine Darstellung schien unmöglich zu sein; denn vergebens hatte die Analyse nach einem färbenden Bestandtheil gesucht, er enthielt kein Pigment; Kieselerde, Thonerde, Natron, drei farblose Materien — Schwefel und Eisen, die beide nicht blau sind — man hatte ausser diesen keinen Körper gefunden, dem man die Farbe zuschreiben konnte. Aus Kieselerde, Thonerde, Natron, Eisen und Schwefel werden jetzt Tausende von Pfunden [1]) Ultramarin dargestellt, schöner noch wie der natürliche, und für die nämliche Summe, für die man früher nur eine Unze bekam, kauft man heute mehrere Pfunde."

[1]) Heute können wir sagen, mehrere Hundert Tonnen, und ein Centner der besten Sorte kostet nur 60 Mk.

„Man kann sagen, dass mit Darstellung des künstlichen Lasursteins die Hervorbringung der Mineralien aufhörte, Gegenstand einer wissenschaftlichen Aufgabe für den Chemiker zu sein.“

In der organischen Chemie sind wir noch lange nicht so weit fortgeschritten. Viele Aufgaben sind noch zu lösen, wie die künstliche Darstellung von Chinin, Morphin und anderer heilkräftiger Alkaloïde, der wir aber täglich näher treten. Als der Verfasser vor mehreren Jahren eine der grössten deutschen chemischen Fabriken besuchte und nach dem Zwecke eines neuen Gebäudes fragte, sagte ihm sein Freund: „Das ist unsere zukünftige Chininfabrik.“

Wenn wir auch noch kein Chinin künstlich darstellen, so hat sich doch im Antipyrin ein theilweises Ersatzmittel gefunden, was zur Folge hatte, dass der Preis des Chinins rasch sank.

Eine andere wichtige Aufgabe ist die Synthese der Bestandtheile unserer Nahrungsmittel, wie Zucker, Gummi und Stärkmehl, welche nahe mit einander verwandt sind, da wir Gummi und Stärkmehl in Zuckerarten und letztere wieder in Gummiarten verwandeln können. Dass die Synthese der Zucker nahe bevorsteht, wurde schon erwähnt (S. 167 und 168).

Ganz anders verhält es sich aber bei den wichtigen Nahrungsstoffen, welche Eiweisskörper genannt werden. Wir kennen nur ihre Zusammensetzung, wissen, dass in ihnen die Kohlenstoffatome theils wie in den Fettkörpern, theils wie in den aromatischen Verbindungen verkettet sind, und dass sie ein sehr hohes Molekulargewicht haben. Nach Lieberkühn ist die einfachste Formel für Eiweiss $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$, nach Harnack aber $C_{204}H_{322}N_{52}S_2O_{66}$.

Kekulé, welcher vor einigen Jahren „Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“ [1]) besprach, sagt: „Die Hypothese vom chemischen Werth führt weiter noch zur Annahme, dass auch eine beträchtlich grosse Anzahl von

---

[1]) Rede, gehalten beim Antritt des Rectorats, am 18. October 1877; Bonn, Max Cohen & Sohn, 1878.

Einzelmolekülen sich durch mehrwerthige Atome zu netz-, und, wenn man so sagen will, zu schwammartigen Massen vereinigen können, um so jene der Diffusion widerstehenden Molekularmassen zu erzeugen, die man nach Graham's Vorschlag als colloidal bezeichnet. Dieselbe Hypothese führt in natürlicher Weise zu der von unserem genialen Collegen Pflüger schon ausgesprochenen Ansicht, dass eine solche Molekularanhäufung noch weiter gehen und so die Formelemente der lebenden Organismen bilden könne. Massenmolekeln, von welchen man vielleicht die weitere Annahme machen darf, dass sie durch fortwährende Umlagerung mehrwerthiger Atome einen steten Wechsel der verknüpften Einzelmolekeln zeigen, so dass sich das Ganze — und selbstverständlich unter Elektricitätserregung — in einer Art von Leben befindet, indem überdies, da und dort, durch eben solche Umlagerung, nahe liegende Molekeln in den Kreis der Verknüpfung hineingezogen und neugebildete ausgeschieden werden."

Man könnte auch statt dessen sagen, dass, wenn es je gelingen sollte, einen Eiweisskörper künstlich darzustellen, dieser als lebendes Protoplasma, vielleicht in Form der structurlosen Wesen, welche Häckel die Moneren nennt, seine Erscheinung macht.

Alle Versuche, ein lebendes Wesen künstlich zu erzeugen, sind bis jetzt gescheitert. Das Räthsel des Lebens kann nur durch die Synthese eines Eiweisskörpers gelöst werden.

Die organische Chemie schreitet mit Riesenschritten voran. Vor etwa fünfzig Jahren waren nur zwölf Kohlenwasserstoffe bekannt, deren Zahl sich vor zehn Jahren auf etwa 200 erhöht hatte. Heute kennen wir mehr als 400; viele derselben sind genau untersucht, sowie auch deren so äusserst zahlreichen Derivate. Was würde Gmelin heute sagen, welcher schon 1827, als er sein Handbuch schrieb, den Chemikern zurief, einzuhalten, denn er könne nicht nachkommen. In der Vorrede seines Handbuches sagt Liebig 1843: „Was die Vollständigkeit der abgehandelten Materien betrifft, so wird für einen

Jeden irgend ein Wunsch stets unerfüllt bleiben; es ist in dem gegenwärtigen Augenblicke ganz unmöglich, etwas Vollständiges zu geben; denn schon einen Tag nach dem Erscheinen eines Werkes hört es auf, vollständig zu seyn, eben weil jeder Tag eine neue Entdeckung bringt."

Aber trotzdem, dass seitdem die Chemie sich so mächtig entwickelt hat, und gerade deshalb wird die Uebersicht jeden Tag einfacher. Die in den älteren Lehrbüchern enthaltenen Abschnitte über Farbstoffe, Bitterstoffe, Extractivstoffe, ätherische Oele u. s. w., oder Körper, welche man nicht auf andere Weise in das System unterbringen konnte, weshalb Gerhardt sie „*corps à sérier*" nannte, werden täglich kleiner und mit dem Laufe der Zeit ganz verschwinden.

Wenn solche Körper heute entdeckt werden, so können sie ein Interesse für den pharmaceutischen oder technischen Chemiker haben; aber so lange ihre Constitution unbekannt ist, oder man nicht versucht hat, dieselbe aufzuklären, in anderen Worten, sie in Beziehung zu einer bekannten Gruppe zu bringen, haben sie für den theoretischen Chemiker wenig Interesse.

Wir schliessen diese kurze und unvollkommene Skizze mit einigen Worten des grossen Geschichtsschreibers der Chemie, dem das kleine Werk gewidmet ist.

„Keinem ist es für lange beschieden, sich der Erweiterungen des Wissens zu freuen, welche die Zukunft bringen wird. Die Alchemisten vergangener Jahrhunderte bemühten sich, das Lebens-Elixir darzustellen: ein Mittel, welches den Menschen eine unbegrenzte Zeit hindurch körperlich und geistig gesund erhalte. Es ist nicht nöthig, auf Betrachtungen einzugehen, inwiefern damit dem Individuum eine Wohlthat erwiesen wäre oder nicht, inwiefern der Wissenschaft ein Nutzen bei so lange fortgesetzter Beschäftigung derselben bedeutenden Individuen mit ihr. Jene Bemühungen waren vergeblich; die Erfahrungen und Ansichten der Zukunft durch Verlängerung unseres Lebens in diese hinein, vorwärts, uns zu eigen zu machen, steht nicht in unserer Macht. Wohl

aber vermögen wir unser Leben in gewissem Sinne rückwärts zu verlängern, indem wir uns die Erfahrungen Derer, die vor uns da waren, aneignen und die Ansichten derselben so kennen lernen, wie wenn wir Zeitgenossen von ihnen gewesen wären. Das Mittel dazu ist auch ein Lebens-Elixir; möge der hier gebotene Versuch, von ihm Vortheil ziehen zu lassen, mit Nachsicht beurtheilt werden" [1]).

---

[1]) Hermann Kopp, Vorrede zu „Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit".



